



TITLE:

ナノ不均一性を有する構造体の力学特性に関する研究(
Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

木下, 佑介

CITATION:

木下, 佑介. ナノ不均一性を有する構造体の力学特性に関する研究. 京都大学, 2008, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2008-03-24

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k13780>

RIGHT:

ナノ不均一性を有する構造体の 力学特性に関する研究

2008年3月

木下 佑介

目 次

| | | |
|-------|---------------------------|----|
| 第 1 章 | 緒論 | 1 |
| 第 2 章 | カーボンナノチューブ曲部におけるひずみ集中 | 13 |
| 2.1 | 緒言 | 13 |
| 2.2 | 曲部を有するカーボンナノチューブのひずみ集中の評価 | 13 |
| 2.2.1 | 解析方法 | 13 |
| 2.2.2 | 結果および考察 | 18 |
| 2.3 | 結言 | 23 |
| 第 3 章 | 炭化ケイ素 SiC ポリタイプの強度特性 | 27 |
| 3.1 | 緒言 | 27 |
| 3.2 | SiC ポリタイプの結晶構造 | 27 |
| 3.3 | SiC ポリタイプの引張変形解析 | 28 |
| 3.3.1 | 解析方法 | 28 |
| 3.3.2 | 結果および考察 | 29 |
| 3.4 | SiC ポリタイプのせん断変形解析 | 31 |
| 3.4.1 | 解析方法 | 31 |
| 3.4.2 | 結果および考察 | 34 |
| 3.5 | 結言 | 41 |
| 第 4 章 | Ag/Al 人工格子の強度特性 | 47 |
| 4.1 | 緒言 | 47 |
| 4.2 | Ag/Al 人工格子における弾性異常現象 | 47 |
| 4.2.1 | 解析方法 | 47 |
| 4.2.2 | 結果および考察 | 49 |
| 4.3 | Ag/Al 人工格子の引張変形解析 | 56 |
| 4.3.1 | 解析方法 | 56 |
| 4.3.2 | 結果及び考察 | 56 |

| | | |
|--------------|-------------------------------------|-----------|
| 4.4 | Ag/Al 人工格子のせん断変形解析 | 61 |
| 4.4.1 | 解析方法 | 61 |
| 4.4.2 | 結果および考察 | 61 |
| 4.5 | 結言 | 65 |
| 第 5 章 | 炭素構造体における非線形局在モード | 69 |
| 5.1 | 緒言 | 69 |
| 5.2 | グラフェンシートにおける非線形局在モードの励起 | 69 |
| 5.2.1 | 解析方法 | 69 |
| 5.2.2 | 結果および考察 | 72 |
| 5.3 | カーボンナノチューブにおける非線形局在モードの励起 | 76 |
| 5.3.1 | 解析方法 | 76 |
| 5.3.2 | 結果および考察 | 77 |
| 5.4 | 結言 | 81 |
| 第 6 章 | 結論 | 87 |
| | 発表論文および講演 | 89 |
| | 謝辞 | 93 |

第1章 緒論

構造体は，全体の巨視的な形状に起因する不均一性と，材料内部の微視的な構造に起因する不均一性を有しており，その力学特性に影響を及ぼす．材料内部の微視的構造を考慮せず，材料を均一な連続体と仮定してその変形を論じるのが材料力学や弾性力学であり⁽¹⁻³⁾，構造体全体のスケールが材料内部の微視的構造に比べて十分大きいときには良い結果を与える．一方，構造体全体のスケールと材料内部の微視的構造のスケールが近くなると，微視的構造がその力学特性に及ぼす影響が大きくなり，これを無視できなくなる^(4,5)．例えば，通常の構造体に用いられる金属材料では，マイクロメートルオーダーにおいて，微視的構造として結晶粒が現れ，構造体の大きさがそのスケールと同等になると，結晶粒の形や方向の不均一性が構造体の力学特性に影響を及ぼす^(6,7)．構造体がさらに小さくなってナノメートルオーダーとなると，微視的構造として離散的な原子配列が現れ，その不均一性の影響を検討するためには，原子1つ1つの動きを考慮する必要がある^(8,9)．また，原子配列が均一であっても，一部の原子が周囲の原子と種類が異なれば，そこに電子分布の不均一性が生じる．

本研究は，ナノメートルオーダーの不均一性（ナノ不均一性）が構造体の力学特性に及ぼす影響を，原子レベルから明らかにすることを目的としている．この場合，微視的な不均一構造として原子配列および電子分布の不均一性が現れるが，これらの力学特性を体系的に検討した例はない．

構造体全体の巨視的な形状の不均一性と，材料内部の微視的な構造の不均一性の両方が構造体の力学特性に影響を及ぼす場合，両不均一性の影響度合を明らかにすることは重要である．構造体全体のスケールがナノメートルオーダーである場合，例えば，2本のナノチューブを接合することにより形成される曲部は，全体形状としての巨視的な不均一性ととともに，曲部における原子配列の乱れという微視的な不均一性を合わせ持ち，両者がその力学特性に影響を及ぼすと考えられる．

巨視的構造による変形が均一であったとしても，材料内部に原子配列の不均一性をもたらすものとして格子欠陥がある⁽¹⁰⁾．原子空孔や格子間原子といった点欠陥^(11,12)，転位といった線欠陥⁽¹³⁻¹⁷⁾，結晶粒界といった面欠陥⁽¹⁸⁻²²⁾は，構造体の力学特性に影響を及ぼす微視的な不均一構造として，活発に研究が行われている．一方，結晶材料の中には，

同一組成でありながら原子配列が複数存在するものがあり，これを結晶多形 (ポリタイプ) と呼ぶ^(23, 24)．同一結晶中に異なる原子配列が存在することは，原子の大きさのオーダーの不均一性が生じることを意味する．したがって，結晶多形を示す材料により構成される構造体は，巨視的変形は均一であったとしても，内部に原子配列の不均一性を有しており，構造体の力学特性はその影響を受けると考えられる．しかし，それを検討した例はない．

原子配列にほとんど乱れはないが，電子分布に不均一性が現れるものとして，界面を挟んで異種原子同士が1対1に対応する整合異材界面がある．それらに対する第一原理計算^(25–28)は，原子構造の緩和を行っていないかったり，格子ミスフィットを考慮していないものがほとんどであり，実材料・実現象を再現しているとは言い難い．人工格子^(29–31)は，2種類以上の原子を人工的に数原子層～数十原子層ずつ周期的に積層したナノスケール構造体であり，異材界面がその力学特性に及ぼす影響が大きい．構成材料の格子定数が近く，整合異材界面を形成する人工格子は，構造体全体としての巨視的な形状は均一であり，原子配列の乱れもほとんどないことから，電子分布の不均一性が構造体の力学特性に及ぼす影響を検討するのに適している．

以上は平衡状態における静的な不均一構造であるが，動的な不均一性が強度に及ぼす影響も考える必要がある．「破壊」は局所的な現象である．たとえ巨視的および微視的に静的構造に不均一性がなくても，熱的なゆらぎによる不均一性によって局部から破壊が始まる．とくに，原子構造体では材料内部に局在振動が生じる可能性がある．例えば，非線形局在モード (Intrinsic localized mode ; ILM)^(32, 33)は，離散格子系の格子点数個の領域における振動の局在現象であり，理想的な仮想モデルを対象として，系の離散性と非線形性が密接に作用することにより励起されることが明らかとなっている^(34–39)，実材料中で励起されるか否かは不明であるが，材料の結晶構造を微視的に見ると，原子が周期的に配列した離散構造を有しており，原子間の相互作用は非線形性を有している．つまり，結晶材料はILMの励起条件を満たしており，もし材料中にILMが励起されれば，そこを起点として破壊が生じる可能性がある．すなわち，局在振動という動的不均一現象が，構造体の局所破壊現象を支配している可能性がある．

ナノ不均一性が構造体の力学特性に及ぼす影響を明らかにするためには，原子1つ1つの動きを追従する必要があるが，これを実験的に行うことは困難である．その場合，分子動力学法^(40–42)等の原子の動きを直接観察できる原子シミュレーションが有効である．原子シミュレーションは，適切に評価した系の原子間相互作用に基づいて，各原子の運動を追跡するものであり，最も精密なシミュレーションとして第一原理計算^(43–47)がある (付録1.A 参照)．これは，量子力学のSchrödinger 波動方程式を解くことによって系の電

子状態を計算する方法であり，実験値等の経験的知見を一切必要としない．しかし，第一原理計算は計算負荷が大きく，扱える原子数は少ない．一方，原子間相互作用を，原子配置を変数とするポテンシャル関数⁽⁴⁸⁻⁵⁹⁾によって記述する方法がある（付録 1.B 参照）．関数のパラメータは実験値や第一原理計算結果を再現するように経験的に決定するため，経験的ポテンシャルと呼ばれる．この方法は計算負荷が小さく，多くの原子を扱うことができるが，計算精度の点で第一原理計算に劣る．

構造体の変形や破壊について論じる際には，力学状態を記述するパラメータが必要となる．連続体力学ではひずみ ε および応力 σ が用いられるが，これらは原子系においても定義が可能である．原子系のひずみ ε_{ij} は，原子を内包するセルの変形量として定義できる．応力 σ_{ij} は，熱力学法則より，断熱過程の場合

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V} \frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{ij}} \dots\dots\dots (1.1)$$

等温過程の場合

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V} \frac{\partial F}{\partial \varepsilon_{ij}} \dots\dots\dots (1.2)$$

と定義できる．ここで， U は系の内部エネルギー， F はヘルムホルツの自由エネルギー， V は系（セル）の体積である．弾性係数 C_{ijkl} は材料の変形抵抗を表し，ひずみ増加に対する応力の変化量として，

$$C_{ijkl} = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}} \dots\dots\dots (1.3)$$

と定義できる．式 (1.1) と (1.2) より，断熱過程の場合

$$C_{ijkl} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \dots\dots\dots (1.4)$$

等温過程の場合

$$C_{ijkl} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \dots\dots\dots (1.5)$$

となる．

本研究では，原子シミュレーションによりこれらの力学パラメータを評価し，ナノ不均一性が構造体の力学特性に及ぼす影響を考察する．

第 2 章では，原子構造体の巨視的な形状の不均一性と微視的な構造の不均一性が，構造体の力学特性に及ぼす影響を明らかにするため，曲部を有するカーボンナノチューブ（Carbon nanotube；CNT）の変形解析を行うとともに，CNT の局所ひずみ評価法を提案し，曲部におけるひずみ集中を解析する．

第 3 章では，原子配列の不均一性がある炭化ケイ素 SiC 結晶多形の引張およびせん断変形解析を行い，原子配列の不均一性が構造体の強度特性に及ぼす影響について検討する．

第 4 章では，原子配列にほとんど乱れはないが，電子分布に不均一性がある Ag/Al 人工格子の弾性係数を評価するとともに，引張およびせん断変形解析を行い，電子分布の不均一性が構造体の強度特性に及ぼす影響について検討する．

第 5 章では，構造体の局所破壊現象と動的不均一現象の関係を明らかにするため，グラフェンシート，ジグザグ型およびアームチェア型 CNT の振動解析を行い，局在振動という動的不均一現象として ILM が実材料において励起されるか否かを検討する．

第 6 章に，各章で得られた結果について総括する．

付録 1.A 第一原理計算 (*ab initio*)

密度汎関数理論 (Density Functional Theory ; DFT)⁽⁶⁰⁾ より , 外場ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ 中において , 多電子系の基底状態の全エネルギーは , 電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数として

$$E_{\text{tot}} = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'d\mathbf{r} + E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] \dots\dots\dots (1.6)$$

と表される . 第 1 項は外場 (原子核) から電子に働くポテンシャルエネルギー , 第 2 項は電子の運動エネルギー , 第 3 項は電子間クーロンエネルギー , 第 4 項は電子間多体相互作用を含む交換相関エネルギーである . この E_{tot} を最小にする電子密度分布が , 基底状態での電子密度分布である . 電子密度分布についての変分から , 次の一電子 Schrödinger 方程式 (Kohn-Sham 方程式⁽⁶¹⁾) を得る .

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \dots\dots\dots (1.7)$$

ここで , ψ_i は状態 i の波動関数 , ε_i は状態 i のエネルギー準位である . $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ は有効一電子ポテンシャルであり ,

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + V_{\text{coul}}(\mathbf{r}) + \mu_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \dots\dots\dots (1.8)$$

と表される . ここで , V_{coul} と μ_{xc} は , 電子からの古典的クーロンポテンシャルと電子の交換相関ポテンシャルであり ,

$$V_{\text{coul}}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \dots\dots\dots (1.9)$$

$$\mu_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \dots\dots\dots (1.10)$$

である . 電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ は , 式 (1.7) から求まる $\psi_i(\mathbf{r})$ をエネルギー ε_i の低い方から順に用いて ,

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_i^{\text{occ}} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \dots\dots\dots (1.11)$$

と表される . ここで , occ は電子が占有しているエネルギー準位数 (価電子数/2) である . 以上より , 多電子問題は式 (1.7) を解くことに帰着される . しかし , 式 (1.7) を組み立てるためには式 (1.11) から得られる $\rho(\mathbf{r})$ が必要である . すなわち , $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ を決める $\rho(\mathbf{r})$ と , $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ によって決まる $\rho(\mathbf{r})$ が矛盾しないような解を求める必要がある .

付録 1.B 経験的ポテンシャル

関数形が 2 個の原子間の距離のみを独立変数として定義されるものを 2 体間ポテンシャルといい，代表的なものとして Lenard-Jones ポテンシャルや Morse ポテンシャルがある⁽⁴¹⁾．系の全エネルギー E_{tot} は，2 体間ポテンシャルの場合，

$$E_{\text{tot}} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta (\neq \alpha)} \Phi(r^{\alpha\beta}) \dots\dots\dots (1.12)$$

と表される．ここで， Φ は原子間ポテンシャル関数， $r^{\alpha\beta}$ は原子 α と β 間の距離である．これらは関数形が単純であるが，その信頼性・有効性が問題となる．そのため，原子埋め込み法 (Embedded Atom Method ; EAM)⁽⁴⁸⁻⁵¹⁾，有効媒質理論 (Effective Medium Theory ; EMT)⁽⁵²⁻⁵⁴⁾，ボンドオーダーポテンシャル (Bond Order Potential ; BOP)⁽⁵⁵⁻⁵⁹⁾ のように，多体相互作用を考慮して信頼性の向上を目指したポテンシャル関数も考案されている．

なお，原子 α に働く力 F^α は， E_{tot} の原子 α の位置ベクトル r^α による 1 階微分より，

$$F^\alpha = -\frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial r^\alpha} \dots\dots\dots (1.13)$$

と表される．

参考文献

- (1) 柴田俊忍，大谷隆一，駒井謙治郎，井上達雄，材料力学の基礎，培風館，(1991).
- (2) 井上達雄，弾性力学の基礎，日刊工業新聞社，(1979).
- (3) 日本材料学会 (編)，材料強度学，日本材料学会，(1986).
- (4) T. Sumigawa and T. Kitamura, Nucleation of slip bands near twin boundary in high-cycle fatigue, *JSME International Journal, Series A*, **47** (2004), 98.
- (5) T. Sumigawa, T. Kitamura, and K. Ohishi, Slip behaviour near a grain boundary in high-cycle fatigue of poly-crystal copper, *Fat.Fract.Eng.Mater.Struct.*, **27** (2004), 495.
- (6) 釜谷昌幸，複数分布する微視組織的微小応力腐食割れに関する破壊力学的研究，京都大学学位論文，(2003).
- (7) 山本真人，Ni 基一方向凝固超合金の高温疲労き裂伝ぱに及ぼす微視組織の影響に関する研究，京都大学学位論文，(2007).
- (8) 梅野宜崇，第一原理解析に基づく材料強度に関する研究，京都大学学位論文，(2001).
- (9) 久島祥嘉，第一原理計算に基づくナノ低次元構造材料の理想強度解析，京都大学学位論文，(2007).
- (10) 日本材料学会 (編)，改訂 機械材料学，日本材料学会，(2000).
- (11) Q. M. Hu, D. S. Xu, and D. Li, First-principles investigations of the solute-vacancy interaction energy and its effect on the creep properties of α -titanium, *Phil.Mag.A*, **81** (2001), 2809.
- (12) B. Mayer *et al.*, Theoretical study of the elastic constants of off-stoichiometric alloys, *Intermetallics*, **12** (2004), 333.

- (13) S. L. Frederiksen and K. Jacobsen, Density functional theory studies of screw dislocation core structures in bcc metals, *Phil.Mag.*, **83** (2003), 365.
- (14) J. A. Yan, C. Y. Wang, and S. Y. Wang, Generalized-stacking-fault energy and dislocation properties in bcc Fe: A first-principles study, *Phys.Rev.B*, **70** (2004), 174105.
- (15) C. Woodward and S. I. Rao, Ab-initio simulation of $(a/2) < 110 >$ screw dislocations in γ -TiAl, *Phil.Mag.*, **84** (2004), 401.
- (16) G. Schoeck, The Peierls model: Progress and limitations, *Mater.Sci.Eng.A*, **400** (2005), 7.
- (17) C. Woodward, First-principles simulations of dislocation cores, *Mater.Sci.Eng.A*, **400** (2005), 59.
- (18) M. Kohyama, Tensile strength and fracture of a tilt grain boundary in cubic SiC: a first-principles study, *Phil.Mag.Lett.*, **79** (1999), 659.
- (19) M. Kohyama, First-principles calculations of the tensile strength and fracture of a grain boundary in SiC, *Prog.Theor.Phys.Suppl.*, **138** (2000), 96.
- (20) J. C. Hamilton and S. M. Foiles, First-principles calculations of grain boundary theoretical shear strength using transition state finding to determine generalized gamma surface cross sections, *Phys.Rev.B* **65** (2002), 064104.
- (21) T. Uesugi *et al.*, Grain boundary sliding of $\Sigma 5(001)$ twist grain boundary in aluminium bicrystal from first-principles calculations, *Mater.Sci.Forum*, **447** (2003), 27.
- (22) G. H. Lu *et al.*, Theoretical tensile strength of an Al grain boundary, *Phys.Rev.B*, **69** (2004), 134106.
- (23) W. J. Choyke, H. Matsunami and G. Pensl, *Silicon Carbide*, Akademie, (1997).
- (24) 日本学術振興会 (編), SiC 系セラミック新材料, 内田老鶴圃, (2001).
- (25) Y. Qi and L. G. Hector, Adhesion and adhesive transfer at aluminum/diamond interfaces: A first-principles study, *Phys.Rev.B*, **69** (2004), 235401.

- (26) P. Peng *et al.*, First principles study of effect of lattice misfit on the bonding strength of Ni/Ni₃Al interface, *J.Mater.Sci.*, **39** (2004), 3957.
- (27) R. Yang, S. Tanaka, and M. Kohyama, First-principles study on the tensile strength and fracture of the Al-terminated stoichiometric α -Al₂O₃(0001)/Cu(111) interface, *Phil.Mag.*, **85** (2005), 2961.
- (28) S. Shi, S. Tanaka, and M. Kohyama, First-principles study of the tensile strength and failure of α -Al₂O₃(0001)/Ni(111) interfaces, *Phys.Rev.B*, **76** (2007), 075431.
- (29) 権田俊一, 人工格子の基礎, シーエムシー出版, (1985).
- (30) 山本良一, 多層薄膜と材料開発, シーエムシー出版, (1986).
- (31) 藤森啓安, 新庄輝也, 山本良一, 前川禎通, 松井正顕, 金属人工格子, アグネ技術センター, (1995).
- (32) A. J. Sievers and S. Takeno, Intrinsic localized modes in anharmonic crystals, *Phys.Rev.Lett.*, **61** (1988), 970.
- (33) S. Takeno, K. Kisoda, and A. J. Sievers, Intrinsic localized vibrational-modes in anharmonic crystals – Stationary modes, *Prog.Theor.Phys.Suppl.*, **94** (1988), 242.
- (34) S. Flach and C. R. Willis, Discrete breathers, *Phys.Rep.*, **295** (1998), 181.
- (35) R. S. Mackay and S. Aubry, Proof of existence of breathers for time-reversible of hamiltonian networks of weakly coupled oscillators, *Nonlinearity*, **7** (1994), 1623.
- (36) S. R. Bickham, S. A. Kiselev, and A. J. Sievers, Stationary and moving intrinsic localized modes in one-dimensional monatomic lattices with cubic and quartic anharmonicity, *Phys.Rev.B*, **47** (1993), 14206.
- (37) S. A. Kiselev, S. R. Bickham, and A. J. Sievers, Anharmonic gap mode in a one-dimensional diatomic lattice with nearest-neighbor Born-Mayer-Coulomb potentials and its interaction with a mass-defect impurity, *Phys.Rev.B*, **50** (1994), 9135.
- (38) B. F. Feng, Y. Doi, and T. Kawahara, A regularized model equation for discrete breathers in anharmonic lattices with symmetric nearest-neighbor potentials, *Physica D*, **214** (2006), 33.

- (39) Y. Doi, Energy exchange in collisions of intrinsic localized modes, *Phys.Rev.E*, **68** (2003), 066608.
- (40) 上田顯, コンピュータシミュレーション, 朝倉書店, (1990).
- (41) 日本機械学会 (編), 原子・分子モデルを用いる数値シミュレーション, コロナ社, (1996).
- (42) 北川浩, 北村隆行, 澁谷陽二, 中谷彰宏, 初心者のための分子動力学法, 養賢堂, (1997).
- (43) 和光信也, コンピュータでみる固体の中の電子 - バンド計算の基礎と応用, 講談社, (1992).
- (44) 金森順次郎, 米沢富美子, 川村清, 寺倉清之, 固体 - 構造と物性, 岩倉書店, (1994).
- (45) 小口多美夫, バンド理論 - 物質科学の基礎として, 内田老鶴圃, (1999).
- (46) 藤原毅夫, 固体電子構造 - 物質設計の基礎, 朝倉書店, (1999).
- (47) Richard M. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press, (2004).
- (48) M. S. Daw and M. I. Baskes, Embedded-atom method – Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals, *Phys.Rev.B*, **29** (1984), 6443.
- (49) M. S. Foiles, M. S. Daw, and M. I. Baskes, Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys, *Phys.Rev.B*, **33** (1986), 7983.
- (50) G. J. Ackland *et al.*, Simple N-body potentials for the noble-metals and nickel, *Phil.Mag.A*, **56** (1987), 735.
- (51) R. A. Johnson, Analytic nearest-neighbor model for fcc metals, *Phys.Rev.B*, **37** (1988), 3924.
- (52) K. W. Jacobsen, J. K. Norskov, and M. J. Puska, Interatomic interactions in the effective-medium theory, *Phys.Rev.B*, **35** (1987), 7423.
- (53) N. Chetty, K. W. Jacobsen, and J. K. Norskov, Optimized and transferable densities from 1st-principles local density calculations, *J.Phys.Cond.Matt.*, **3** (1991), 5437.

-
- (54) N. Chetty *et al.*, Abinitio potential for solids, *Phys.Rev.B*, **46** (1992), 3798.
- (55) J. Tersoff, New empirical-approach for the structure and energy of covalent systems, *Phys.Rev.B*, **37** (1988), 6991.
- (56) J. Tersoff, Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties, *Phys.Rev.B*, **38** (1988), 9902.
- (57) J. Tersoff, Modeling solid-state chemistry – Interatomic potentials for multicomponent systems, *Phys.Rev.B*, **39** (1989), 5566.
- (58) D. W. Brenner, Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor-deposition of diamond films, *Phys.Rev.B*, **42** (1990), 9458.
- (59) D. W. Brenner *et al.*, A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons, *J.Phys.Cond.Matt.*, **14** (2002), 783.
- (60) P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys.Rev.*, **136** (1964), B864.
- (61) W. Kohn and L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys.Rev.*, **140** (1965), A1133.

第2章 カーボンナノチューブ曲部におけるひずみ集中

2.1 緒言

通常の構造体では，その全体形状に起因する巨視的変形の不均一性に加えて，材料内部の結晶粒の形や方向等の微視的要因による変形の不均一性が，構造体の力学特性に影響を及ぼす場合がある^(1,2)．一方，全体のスケールがナノメートルオーダーの構造体であるカーボンナノチューブ (Carbon nanotube ; CNT)⁽³⁻⁷⁾ を接合した曲管⁽⁸⁻¹¹⁾ は，巨視的な不均一構造を有するとともに，曲部には周囲の六員環とは原子配列の異なる五員環と七員環が微視的な不均一構造として存在する．この両者の効果によって曲部に変形集中を生じると考えられる．

本章では，巨視的および微視的構造の両不均一性を有するナノスケール構造体として，曲部を有する CNT を対象として，経験的ポテンシャルを用いて変形解析を行うとともに，CNT の局所ひずみ評価法を提案し，曲部におけるひずみ集中を巨視的および微視的な不均一性の点から考察する．

2.2 曲部を有するカーボンナノチューブのひずみ集中の評価

2.2.1 解析方法

解析モデル

図 2.1 は，グラフェンシートの構造を模式的に示す．CNT は，このシートを円筒状に丸めた構造を有し，その構造はカイラルベクトルによって一義的に指定される⁽⁷⁾．カイラルベクトル C は，CNT の円周の始点と終点を結ぶベクトルとして定義され，2 次元六角格子の基本並進ベクトル a_1, a_2 を用いて，

$$C = ma_1 + na_2 \equiv (m, n) \cdots \cdots (2.1)$$

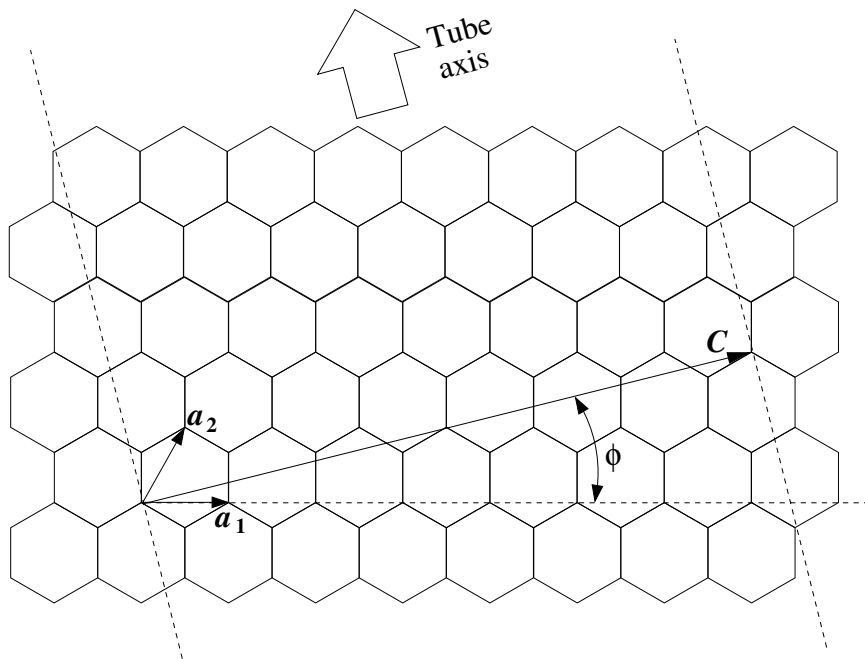


Fig. 2.1 Schematic illustration explaining chiral vector.

と表される．ここで， m と n は整数である．CNT の直径 d およびピッチ角 ϕ は， m と n を用いて，

$$d = \frac{\sqrt{3}a\sqrt{m^2 + mn + n^2}}{\pi} \dots\dots\dots (2.2)$$

$$\phi = \tan^{-1} \frac{\sqrt{3}n}{2m + n} \dots\dots\dots (2.3)$$

と表される．ここで， a は最近接原子間距離である． $m = n$ ($\phi = 30^\circ$) および $n = 0$ ($\phi = 0^\circ$) の CNT はらせん構造を持たず，それぞれアームチェア型，ジグザグ型と呼ばれる．

2 つの異なる CNT を組み合わせた曲部を有する CNT の屈曲角 Φ は，2 つの CNT のピッチ角 ϕ_1 と ϕ_2 を用いて，

$$\Phi = |\phi_1 + \phi_2| \dots\dots\dots (2.4)$$

と表される⁽⁸⁾．したがって，アームチェア型 ($\phi = 30^\circ$) とジグザグ型 ($\phi = 0^\circ$) を組み合わせる場合，その屈曲角は 30° となる．図 2.2 は，解析モデルを示す．モデルは，直径のほぼ等しい (8,8) アームチェア型 CNT ($d = 1.084$ nm) を z 軸に平行に配置し，(14,0) ジグザグ型 CNT ($d = 1.096$ nm) を z 軸に対して時計回りに 30° 傾けて接合したものである．曲部から下端までの CNT の長さは 4.047 nm，曲部から上端までの CNT の長さは 3.943 nm である．原子数は 1068 個であり，初期最近接原子間距離は，グラフェンシートの実験値⁽¹²⁾ を基に 0.142 nm とした．幾何学的制約により，五員環と七員環を曲部の内側と

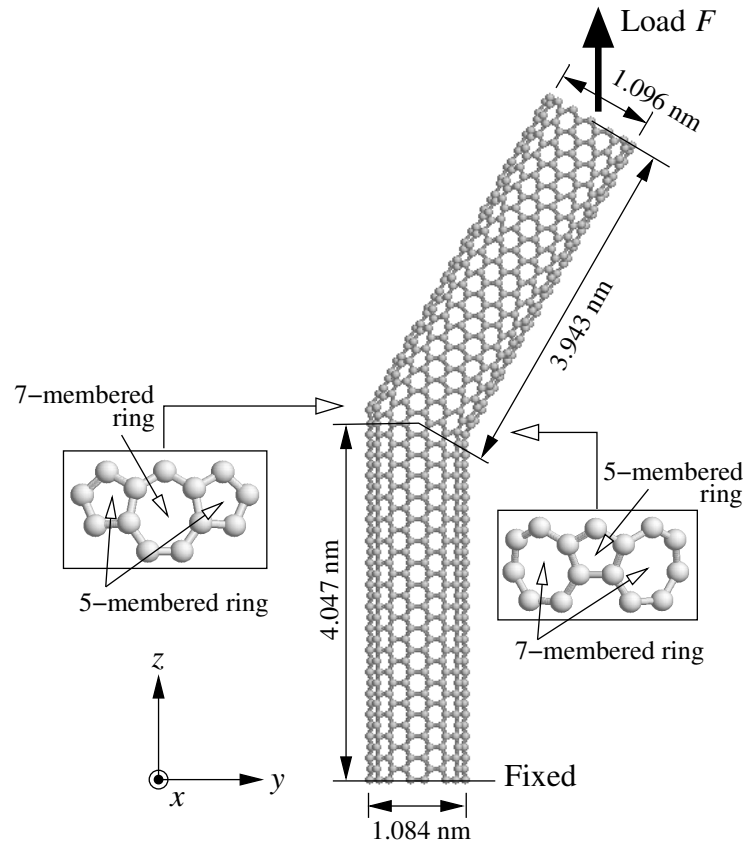


Fig. 2.2 Simulation model of single-walled carbon nanotube (SWCNT) with a bend junction.

外側に配置する．曲部は他の CNT の組み合わせでも作製できるが，(i) アームチェア型とジグザグ型は構造が簡単であり，代表的な CNT であること，(ii) 少数の五員環と七員環を導入することで安定な曲部を構成できること，を考慮して，本モデルを選定した．

引張シミュレーション

まず，無負荷状態における原子配置を，分子動力学法を用いて構造緩和を行うことにより求める．原子間ポテンシャルには，経験的多体ポテンシャルである Brenner ポテンシャル⁽¹³⁾を用いる．緩和過程では，速度スケール法⁽¹⁴⁾によって温度を 5 K に制御して 1200 ステップの計算を行い，その後 5 ステップ毎に運動エネルギーを強制的に取り除き，228000 ステップの計算を行う．数値積分にはベルレ法⁽¹⁵⁾を用い，時間ステップは 1 fs とする．つぎに，図 2.2 に示すように，下端を固定 (z 軸方向の変位を拘束) し，上端の 14 個の原子に z 軸方向の荷重増分 $\Delta f = 0.2$ nN を加え，分子動力学法により緩和計算を行う．この際，温度が 1 K を越えた場合に運動エネルギーを強制的に取り除き，各荷重下で 50000 ステップの計算を行う．この負荷/緩和の操作を繰り返し，上端原子に働

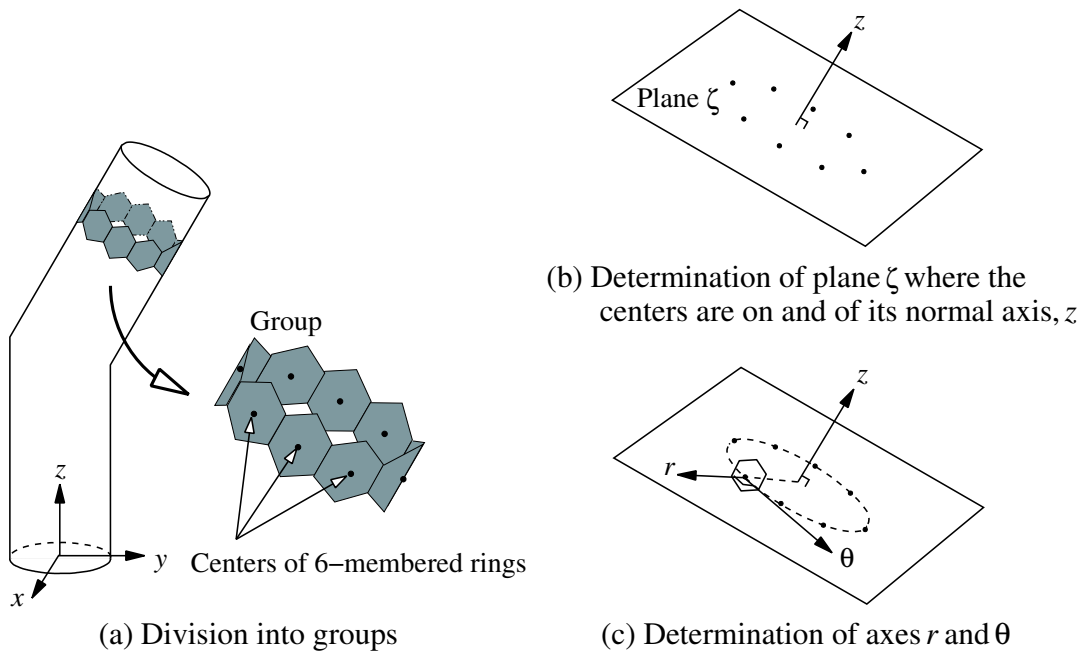


Fig. 2.3 Schematic illustrations explaining determination of cylindrical axes.

く荷重 F が 1.0 nN となるまで引張シミュレーションを行う。

変位の一次内挿式に基づく局所ひずみ評価法

CNT は六員環を基本構造としており，CNT 全体の变形は各六（五，七）員環の变形の集積であると考えることができる．そこで，各六（五，七）員環を局所の基本単位としてひずみを評価する．また，ひずみを定義するためには，その基準となる状態を定める必要がある．本研究では，外部負荷のない ($F = 0$) 安定状態における原子配置をひずみの基準 ($\varepsilon = 0$) とする．

CNT は円筒状の形状をしていることから，原子座標は円筒座標系で表す．図 2.3 は，円筒座標系の決定手順を示す．まず，円周沿いの六員環群から構成される 1 つの輪を 1 つのグループと定義し，グループ内の各六員環の重心を求める (図 2.3(a))．つぎに，それらを含む平面 ζ を最小二乗法によって決定する (図 2.3(b))．そして，平面 ζ の法線方向を軸方向 z とし，各重心を通る円より半径方向 r および円周方向 θ を決定する (図 2.3(c))．

つぎに，図 2.4 のように，六（五，七）員環の隣接する頂点を結んだ三角形 123, 234, ..., 612 を考える．六員環を無限に薄い板と仮定し， r 方向の変位分布を無視すると，要素内の変位 u_r, u_θ, u_z は θ, z のみの関数となる．そこで，各三角形要素内の任意点 (r, θ, z) の仮想的な変位を以下の一次式で定義する．

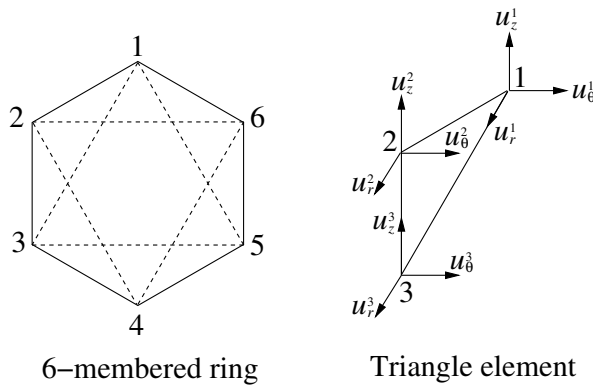


Fig. 2.4 Evaluation of strain by linear expression.

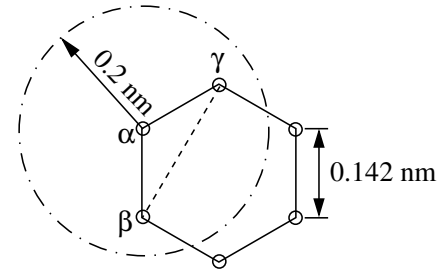


Fig. 2.5 Schematic illustration explaining triangular element, which represents bond length and angle.

$$u_r(\theta, z) = c_1 + c_2\theta + c_3z \quad \dots\dots\dots (2.5)$$

$$u_\theta(\theta, z) = c_4 + c_5\theta + c_6z \quad \dots\dots\dots (2.6)$$

$$u_z(\theta, z) = c_7 + c_8\theta + c_9z \quad \dots\dots\dots (2.7)$$

これは、有限要素解析における三角形要素内の変位の内挿と同様である。三角形要素123を例に取り、変形前の座標を (r_0, θ_0, z_0) 、変形後の座標を (r, θ, z) とすると、定数 $c_1 \sim c_9$ は、6個の節点座標 $\theta_0^1, z_0^1, \dots, z_0^3$ および9個の節点変位 $u_r^1, u_\theta^1, u_z^1, \dots, u_z^3$ を式(2.5)~(2.7)に代入することにより求められる。ここで、節点 α の変位は、

$$u_r^\alpha = r^\alpha - r_0^\alpha \quad \dots\dots\dots (2.8)$$

$$u_\theta^\alpha = r_0^\alpha(\theta^\alpha - \theta_0^\alpha) \quad \dots\dots\dots (2.9)$$

$$u_z^\alpha = z^\alpha - z_0^\alpha \quad \dots\dots\dots (2.10)$$

で与えられる。

変位を求めた後、各三角形要素のひずみを、ひずみテンソル評価式⁽¹⁶⁾

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(u_{i,j} + u_{j,i} + u_{k,i}u_{k,j}) \quad \dots\dots\dots (2.11)$$

により求める。式(2.11)を円筒座標系で記述すると以下ようになる。

$$\varepsilon_{rr} = \frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial u_r}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{\partial u_\theta}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{\partial u_z}{\partial r} \right)^2 \right] \quad \dots\dots\dots (2.12)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\theta\theta} = & \frac{1}{r} \left(u_r + \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2} \left(u_r \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} - u_\theta \frac{\partial u_r}{\partial \theta} \right) \\ & + \frac{1}{2r^2} \left[u_r^2 + u_\theta^2 + \left(\frac{\partial u_r}{\partial \theta} \right)^2 + \left(\frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} \right)^2 + \left(\frac{\partial u_z}{\partial \theta} \right)^2 \right] \quad \dots\dots\dots (2.13) \end{aligned}$$

$$\varepsilon_{zz} = \frac{\partial u_z}{\partial z} + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial u_r}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial u_\theta}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial u_z}{\partial z} \right)^2 \right] \quad \dots\dots\dots (2.14)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{r\theta} = & \frac{1}{2} \left[\frac{\partial u_\theta}{\partial r} + \frac{1}{r} \left(\frac{\partial u_r}{\partial \theta} - u_\theta \right) \right] + \frac{1}{2r} \left(u_r \frac{\partial u_\theta}{\partial r} - u_\theta \frac{\partial u_r}{\partial r} \right) \\ & + \frac{1}{2r} \left[\frac{\partial u_r}{\partial r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} + \frac{\partial u_\theta}{\partial r} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial u_z}{\partial r} \frac{\partial u_z}{\partial \theta} \right] \dots\dots\dots (2.15) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\theta z} = & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_\theta}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_z}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{2r} \left(u_r \frac{\partial u_\theta}{\partial z} - u_\theta \frac{\partial u_r}{\partial z} \right) \\ & - \frac{1}{2} \left(\sin \theta \cos \theta \frac{\partial u_r}{\partial z} + \cos^2 \theta \frac{\partial u_\theta}{\partial z} - \cos \theta \frac{\partial u_z}{\partial z} \right) \\ & + \frac{1}{2r} \left[\frac{\partial u_r}{\partial \theta} \frac{\partial u_r}{\partial z} + \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} \frac{\partial u_\theta}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial \theta} \frac{\partial u_z}{\partial z} \right] \dots\dots\dots (2.16) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{zr} = & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_r}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial r} \right) - \frac{1}{2} \left(\sin^2 \theta \frac{\partial u_r}{\partial z} + \sin \theta \cos \theta \frac{\partial u_\theta}{\partial z} - \sin \theta \frac{\partial u_z}{\partial z} \right) \\ & + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial u_r}{\partial z} \frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{\partial u_\theta}{\partial z} \frac{\partial u_\theta}{\partial r} + \frac{\partial u_z}{\partial z} \frac{\partial u_z}{\partial r} \right] \dots\dots\dots (2.17) \end{aligned}$$

最後に，六（五，七）員環のひずみを，各環内の三角形要素のひずみの平均値として求める．例えば，六員環の ε_{zz} は，

$$\varepsilon_{zz} = \frac{\varepsilon_{zz}^{123} + \varepsilon_{zz}^{234} + \varepsilon_{zz}^{345} + \varepsilon_{zz}^{456} + \varepsilon_{zz}^{561} + \varepsilon_{zz}^{612}}{6} \dots\dots\dots (2.18)$$

で与えられる．

Brenner ポテンシャルは，カットオフ距離 $r_c (= 0.2 \text{ nm})$ 内に存在する3つの原子間の距離および角度に基づいている．図2.5は，CNTの六員環と Brenner ポテンシャルのカットオフ距離の関係を示す．CNTの最近接原子間距離は 0.142 nm であることから，Brenner ポテンシャルによるCNTの解析においては，ボンド長 $r_{\alpha\beta}$ ， $r_{\alpha\gamma}$ およびボンド角 $\beta\alpha\gamma$ が基本単位となる．この単位 $\alpha\beta\gamma$ は図2.4の三角形要素に等しいことから，上記の局所ひずみ評価法はボンド長およびボンド角の変化を暗に含んでいる．また，本手法により求められるひずみは，CNTの全体形状（曲管の引張）に起因する（巨視的）ひずみと，原子配列（五，六，七員環の配列）に起因する（微視的）ひずみを含んでいる．次項では，この巨視的要因と微視的要因に注目し，曲部におけるひずみについて検討する．

2.2.2 結果および考察

図2.6は，荷重増加に伴うCNTの構造変化を示す．曲部近傍で大きく変形しており，荷重増加に伴い屈曲角は減少する．このことから，曲部近傍においてひずみの集中が予測される．曲部から上端および曲部から下端にかけてしなりが見られるが，後者の方がその程度が大きい．

図2.7は，荷重増加に伴う軸方向ひずみ ε_{zz} の分布の変化を示す．曲部外側から内側にかけてひずみが滑らかに増加しており，曲部内側に引張ひずみが集中している．これは，

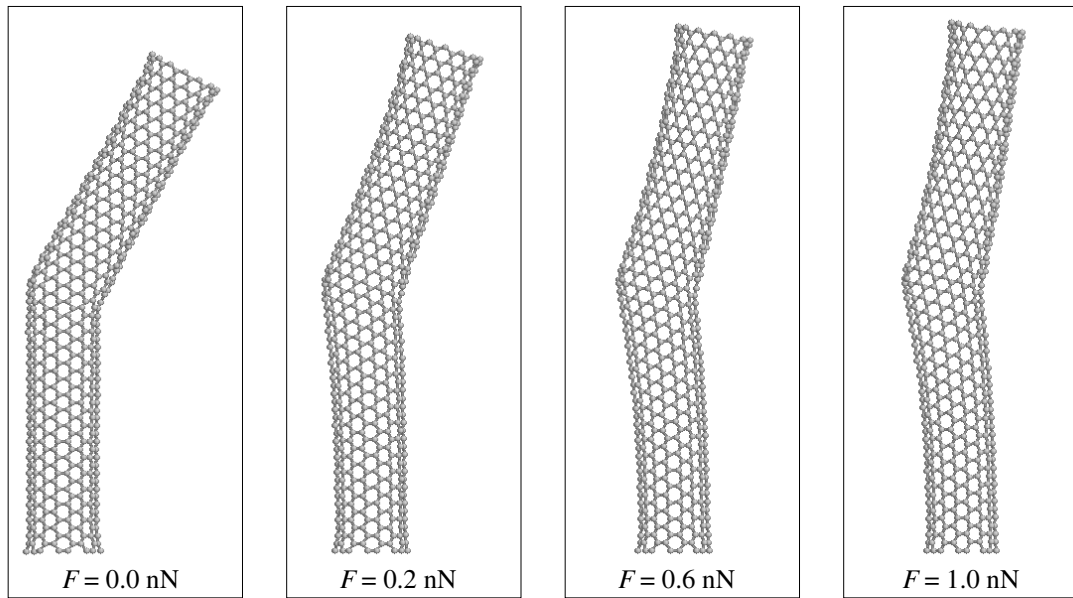
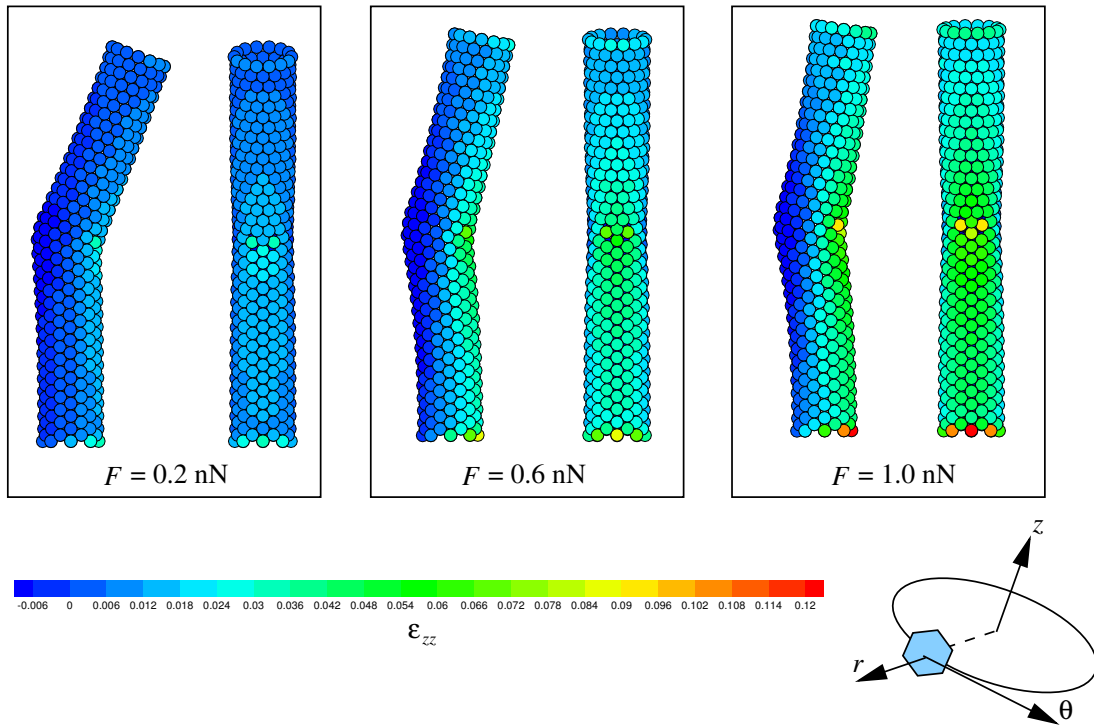
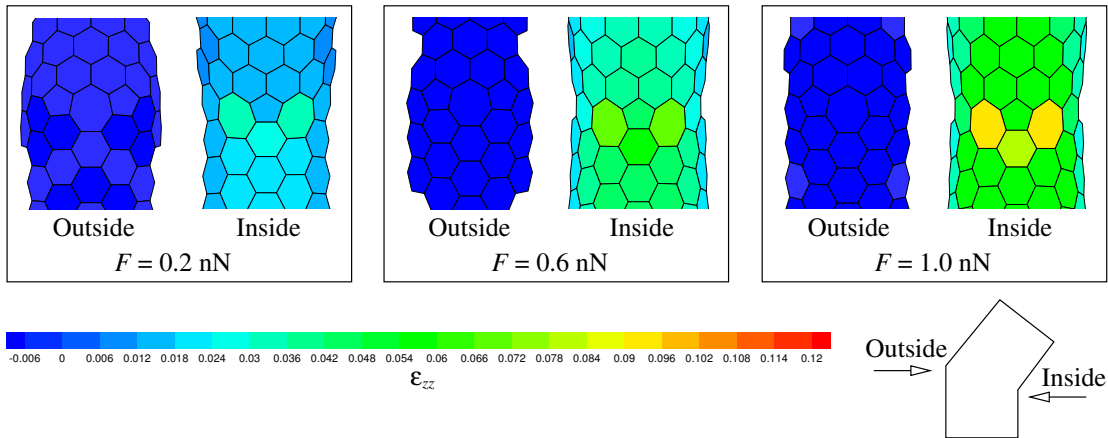


Fig. 2.6 Snapshots of atomic structure during tension.

曲部という巨視的形狀 (巨視的不均一) に起因するひずみ集中である。荷重増加に伴い、曲部内側から端部にかけて高ひずみ領域が広がっている。曲部内側に注目すると、2箇所に特に大きなひずみ集中が見られる。図 2.8 に、図 2.7 の曲部内側と外側を拡大して示す。図 2.8 より、この 2 つの部分は七員環部であることが分かる。つまり、このひずみ集中は、七員環という原子配列の不均一 (微視的不均一) によりもたらされている。2 つの七員環に挟まれた六員環においてもひずみが大きく、微視的不均一構造である七員環はその近傍にも影響を及ぼし、ひずみ集中を引き起こす。一方、曲部外側では、各部のひずみはほとんど 0 である。これは、CNT には引張力と曲げモーメントが作用しており (図 2.2)、曲部外側では曲げモーメントは CNT を軸方向に圧縮するように働き、引張力と打ち消し合うためである。

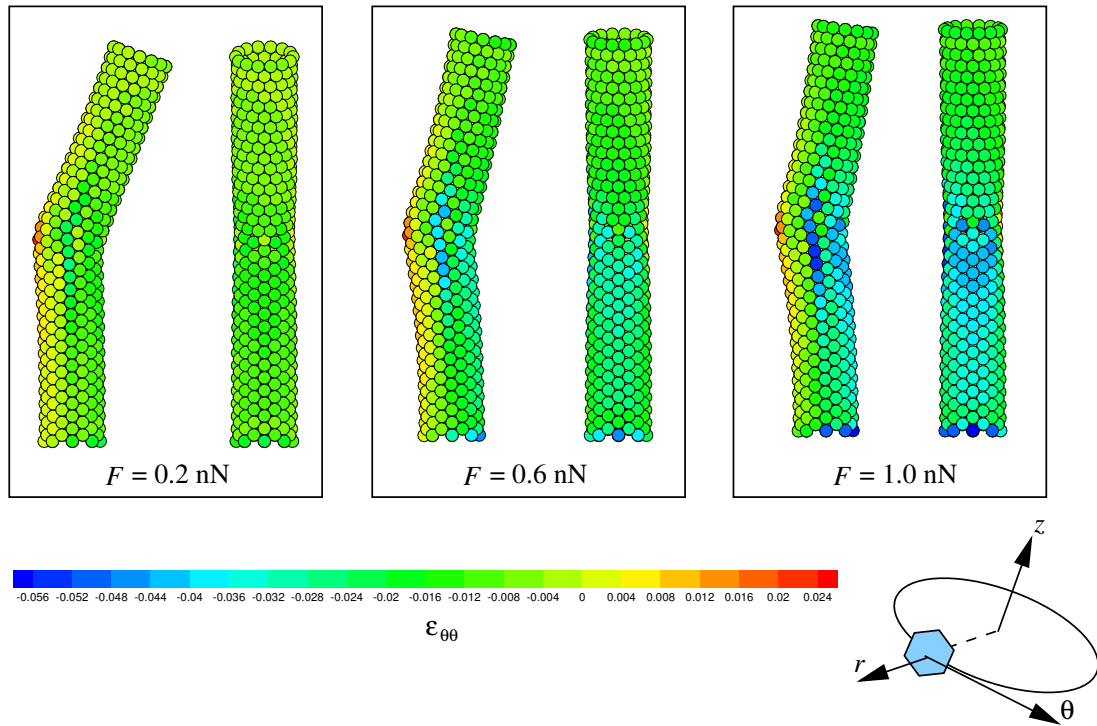
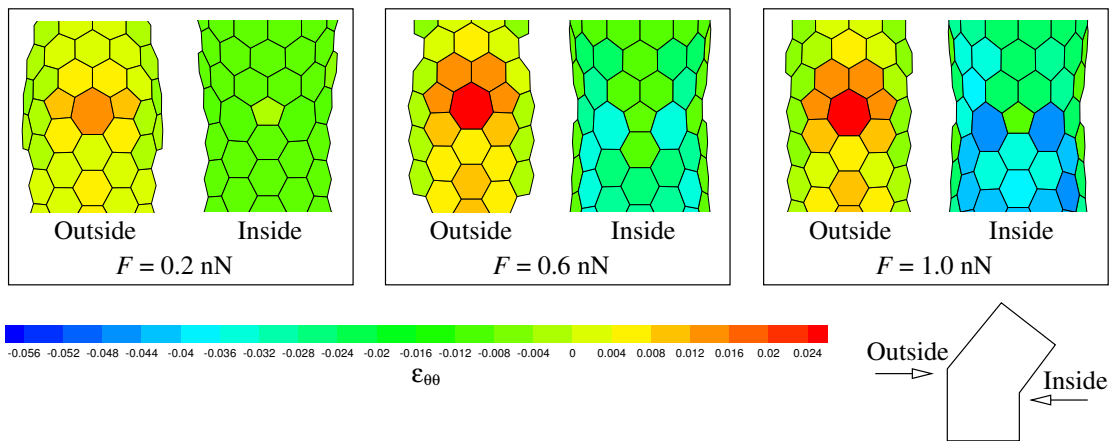
図 2.9 は、荷重増加に伴う円周方向ひずみ $\varepsilon_{\theta\theta}$ の分布の変化を示す。曲部内側では、荷重増加に伴い圧縮ひずみが集中している。一方、曲部外側では、引張ひずみの集中が見られる。図 2.10 に、図 2.9 の曲部内側と外側を拡大して示す。曲部内側と外側の両方において、七員環部でとくにひずみが大きい。また、その周囲に位置する六員環部のひずみは、他の六員環部に比べて大きい。これらの結果は、微視的不均一構造である七員環が円周方向ひずみの分布にも影響を及ぼし、ひずみ集中をもたらすことを示している。

図 2.11 と 2.12 は、荷重増加に伴うせん断ひずみ $\varepsilon_{r\theta}$ の分布の変化を示す。曲部外側から円周沿いに内側へ向かうとともにひずみが増加し、五員環と七員環もこの傾向に従っている。曲部内側でも同様の傾向が見られるが、七員環部およびその下に位置する六員環部はこの傾向に従わず、高ひずみを有している。これは、微視的不均一の影響による

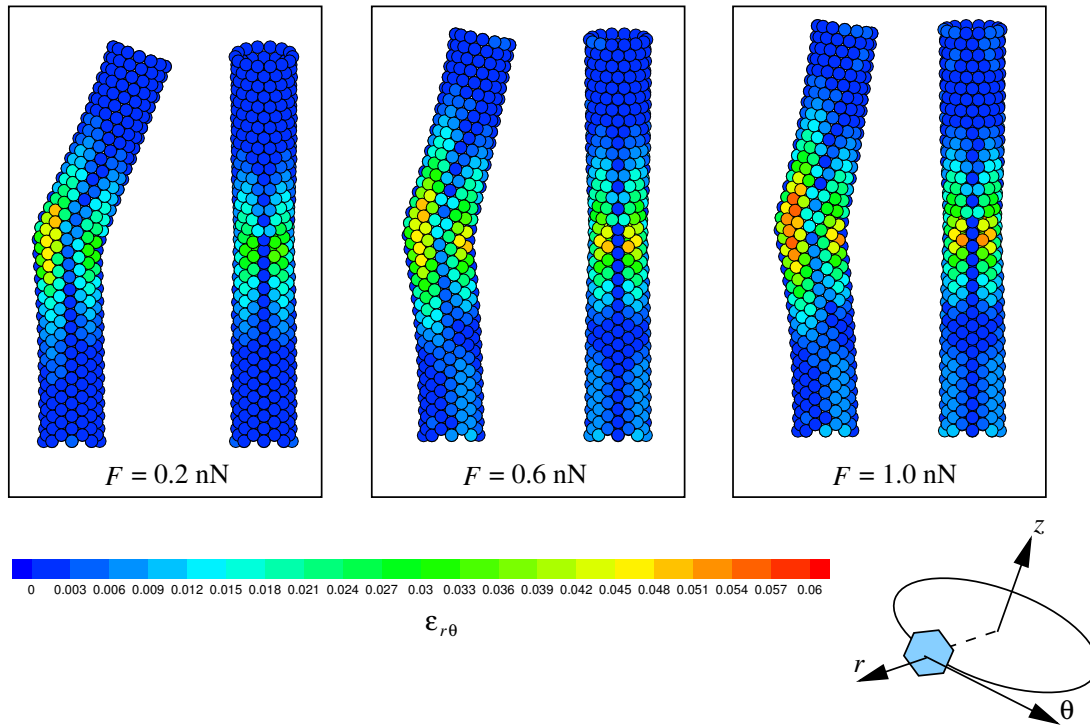
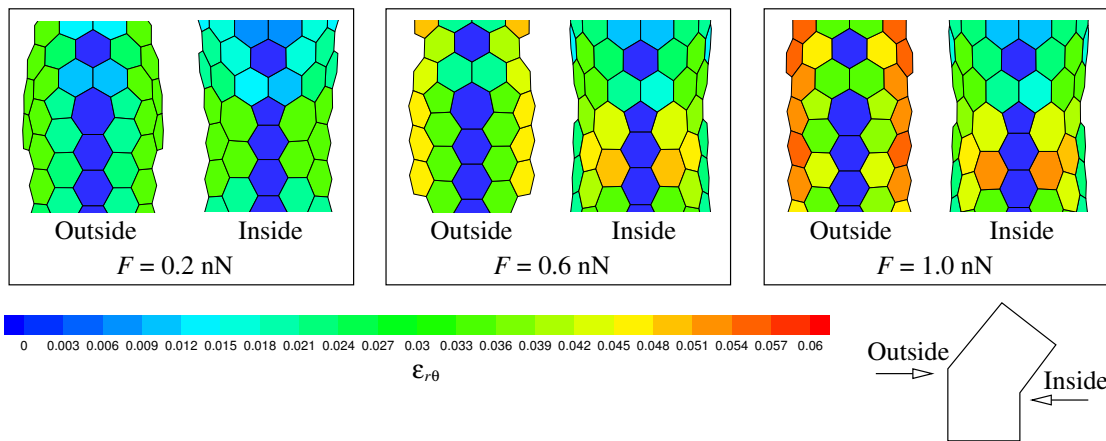
Fig. 2.7 Change in distribution of strain, ε_{zz} , during tension.Fig. 2.8 Distribution of strain, ε_{zz} , at inside and outside of bend junction.

ものである。

図 2.13 は、荷重 $F = 0.2 \text{ nN}$ 下の CNT 内側沿いの軸方向ひずみ ε_{zz} を示す。比較のため、CNT と同様に屈曲角 30° を有するはりの一端を固定し、他端に荷重を負荷した際のひずみ分布を合わせて示す。前者は巨視的要因(曲管)と微視的要因(五、七員環)の両方によるひずみ集中を含むのに対し、後者は巨視的要因のみのひずみ集中である。後者については、円筒モデルの有限要素法解析によりより詳細に検討することは可能であるが、

Fig. 2.9 Change in distribution of strain, $\varepsilon_{\theta\theta}$, during tension.Fig. 2.10 Distribution of strain, $\varepsilon_{\theta\theta}$, at inside and outside of bend junction.

曲部の処理に任意性があるため，ここではあえて簡単な「はり」を対象とした．CNTのひずみは，上端から曲部 ($z \cong 4.0$ nm) にかけて線形に増加しており，はりのひずみにほぼ一致している．一方，曲部から下の部分においては，両者に違いが見られる．これは，CNTは図2.6に示すようにになっており，CNTのひずみはその影響を考慮しているのに対して，はりのひずみ分布はしなりの影響を考慮していないためである．曲部から上の部分で両者がほぼ一致しているのは，しなりが下の部分より小さく，その影響が小さい

Fig. 2.11 Change in distribution of strain, $\varepsilon_{r\theta}$, during tension.Fig. 2.12 Distribution of strain, $\varepsilon_{r\theta}$, at inside and outside of bend junction.

ためである．なお，はりのひずみ分布の曲部における段差は，曲部を挟んだ上部と下部とでそれぞれに働く軸力が異なるために生じる．曲部近傍では，CNTのひずみははりのひずみに比べて著しく大きい．この差は，微視的要因によりもたらされており，約1.5倍である．

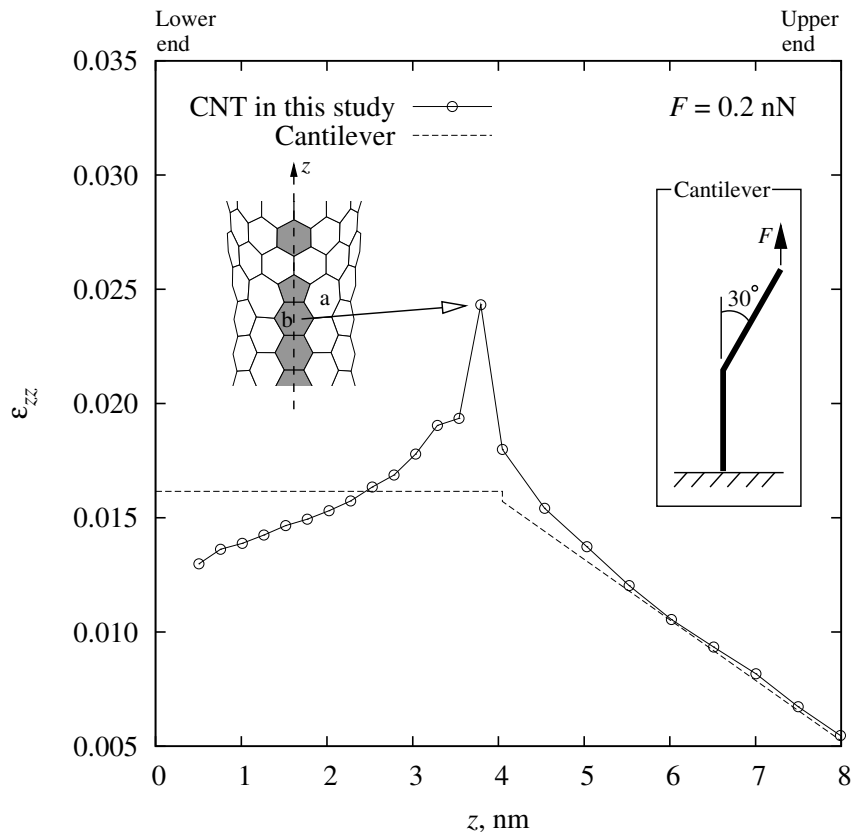


Fig. 2.13 Distribution of strain, ε_{zz} , along inside of CNT and cantilever.

2.3 結言

曲部を有するカーボンナノチューブ (CNT) を対象として，分子動力学法を用いて変形解析を行うとともに，CNT の局所ひずみ評価法を提案し，曲部におけるひずみ集中を解析した．得られた結果を以下に要約して示す．

- (1) CNT の局所ひずみ評価法として，変位の一次内挿式に基づく方法を提案した．五員環，六員環，七員環を三角形要素に分解し，三角形要素内の変位を節点座標および節点変位を用いて内挿した．三角形要素のひずみをひずみテンソル評価式より算出し，五員環，六員環，七員環のひずみを各環内の三角形要素のひずみの平均値とした．
- (2) 曲部を有する CNT の一端を固定し，他端に荷重を負荷することにより CNT を変形させ，その軸方向ひずみ ε_{zz} ，円周方向ひずみ $\varepsilon_{\theta\theta}$ ，せん断ひずみ $\varepsilon_{r\theta}$ の分布を評価した．曲部には，ひずみ集中が認められた．それは，CNT 全体形状 (曲管の引張) という巨視的要因によるひずみ集中と，原子配列 (五，六，七員環の配列) という微視的要因によるひずみ集中に分けることができる．曲部内側と外側に位置する七員環部では，微視的要因により特に大きなひずみ集中が見られた．

- (3) 巨視的要因と微視的要因の両方を含む CNT のひずみ分布と，巨視的要因のみを含む
はりのひずみ分布を比較した．曲部近傍において，微視的要因により，前者は後者
の約 1.5 倍の値を示した．

参考文献

- (1) 釜谷昌幸, 複数分布する微視組織的微小応力腐食割れに関する破壊力学的研究, 京都大学学位論文, (2003).
- (2) 山本真人, Ni 基一方向凝固超合金の高温疲労き裂伝ぱに及ぼす微視組織の影響に関する研究, 京都大学学位論文, (2007).
- (3) S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, **354** (1991), 56.
- (4) P. J. F. Harris, *Carbon Nanotubes and Related Structures*, Cambridge University Press, (1999).
- (5) D. Tománek and R. J. Enbody, *Science and Application of Nanotubes*, Kluwer Academic, (2000).
- (6) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Avouris, *Carbon Nanotubes*, Springer, (2001).
- (7) 齊藤弥八, 坂東俊治, *カーボンナノチューブの基礎*, コロナ社, (1998).
- (8) J. Han *et al.*, Observation and modeling of single-wall carbon nanotube bend junctions, *Phys.Rev.B*, **57** (1998), 14983.
- (9) P. Lambin and V. Meunier, Structural properties of junctions between two carbon nanotubes, *Appl.Phys.A*, **68** (1999), 263.
- (10) I. Zsoldos *et al.*, Geometric construction of carbon nanotube junctions, *Modelling.Simul.Mater.Sci.Eng.*, **12** (2004), 1251.
- (11) S. Melchor and J. A. Dobado, CoNTub: An algorithm for connecting two arbitrary carbon nanotubes, *J.Chem.Inf.Comput.Sci.*, **44** (2004), 1639.
- (12) Y. Baskin and L. Meyer, Lattice constants of graphite at low temperatures, *Phys.Rev.*, **100** (1955), 544.

- (13) D. W. Brenner, Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor-deposition of diamond films, *Phys.Rev.B*, **42** (1990), 9458.
- (14) 北川浩, 北村隆行, 渋谷陽二, 中谷彰宏, 初心者のための分子動力学法, 養賢堂, (1997).
- (15) L. Verlet, Computer "Experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules, *Phys. Rev.*, **159** (1967), 98.
- (16) 井上達雄, 弾性力学の基礎, 日刊工業新聞社, (1979).

第3章 炭化ケイ素SiCポリタイプの強度特性

3.1 緒言

構造体全体の巨視的変形は均一であったとしても，材料内部の格子欠陥⁽¹⁾は原子配列の不均一性をもたらし，構造体の力学特性に影響を及ぼす⁽²⁻¹³⁾．一方，同一組成でありながら原子配列が複数存在する結晶多形(ポリタイプ)^(14,15)は，上述のような明らかな欠陥がなくても原子配列の不均一性をもたらす．したがって，結晶多形を示す材料により構成される構造体は，全体の巨視的変形は均一であったとしても，内部に原子配列の不均一性を有している．力学特性は原子配列に敏感であるため，この不均一性は構造体の力学特性に影響を及ぼすと考えられる．また，結晶多形間でその影響の仕方や度合が異なると考えられる．しかしながら，結晶多形を示す材料を原子配列の不均一性を有する材料ととらえ，構造体の力学特性に及ぼす影響を検討した例はない．

本章では，結晶多形を示す材料として，炭化ケイ素 SiC 単結晶を対象とする．第一原理計算を用いて引張およびせん断変形解析を行い，原子配列の不均一性が構造体の変形や破壊特性に及ぼす影響について検討する．

3.2 SiC ポリタイプの結晶構造^(14, 15)

SiC 結晶は，頂点にシリコン原子 Si を配し，重心に炭素原子 C が位置する正四面体を基本構造とし，それが積み重なっている．積層構造の違いにより，SiC は様々なポリタイプ構造を有し，各ポリタイプは nX -SiC と表記される．ここで， n は結晶の単位セルに含まれる c 軸に沿った Si-C 四面体の数であり， X は結晶系の頭文字 (C ; 立方晶，H ; 六方晶) である．図 3.1 は，2H-，3C-，4H-，6H-SiC の積層構造を模式的に示す．Si-C 四面体において，間隔が広い部分を shuffle set，狭い部分を glide set という．表 3.1 は，4 つの SiC ポリタイプの積層構造を 3 種類の表記法；Ramsdell 法，Hägg 法，Zhdanov 法で示す．Hägg の表記法において，符合が変わる積層を六方晶的 (hexagonal) な積層 (h 層)，符合が変わらない積層を立方晶的 (cubic) な積層 (c 層) という．1 周期中の h 層の割合を hexagonality といい，これを表 3.1 に合わせて示す．

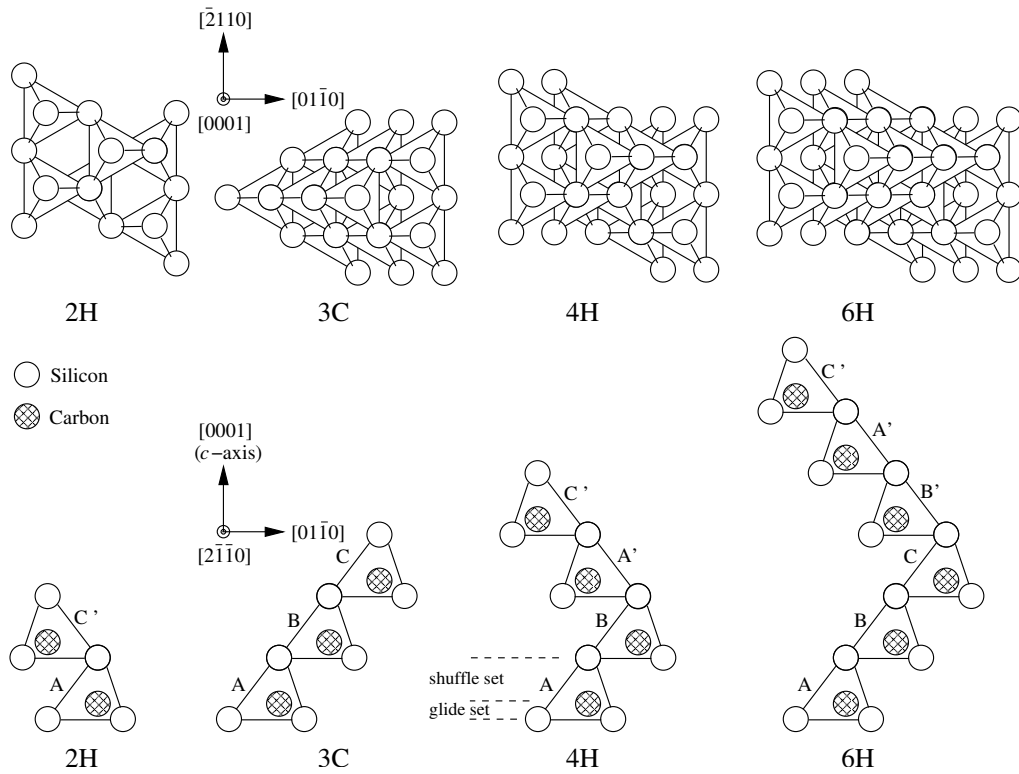


Fig. 3.1 Schematic illustrations explaining stacking sequence of SiC polytypes.

Table 3.1 Stacking sequence and hexagonality of SiC polytypes.

| | Ramsdel | Hägg | Zhdanov | hex. (%) |
|----|------------------|-------------|----------|----------|
| 2H | AC'(AC'...) | + - | 11 | 100 |
| 3C | ABC(AB...) | + | ∞ | 0 |
| 4H | ABA'C'(AB...) | + + - - | 22 | 50 |
| 6H | ABCB'A'C'(AB...) | + + + - - - | 33 | 33 |

3.3 SiC ポリタイプの引張変形解析

3.3.1 解析方法

解析は、図 3.2 に示す 2H-、3C-、4H-、6H-SiC 単結晶を対象とする。それらのシミュレーションセルは、それぞれ 4、6、8、12 個の原子を内包し、解析ではセルの x 、 y 、 z 方向に周期境界条件を適用する。

第一原理計算における波動関数は、平面波基底を用いて表現する。原子核と内殻電子の影響をノルム保存型擬ポテンシャル⁽¹⁶⁾で表し、Si では $3s$ および $3p$ 、C では $2s$ および $2p$ 軌道の電子のみを解析する。交換相関項は、Perdew-Burke-Ernzerhof による一般化密度勾配近似⁽¹⁷⁾を用いて評価する。平面波のカットオフエネルギーは、1360 eV と

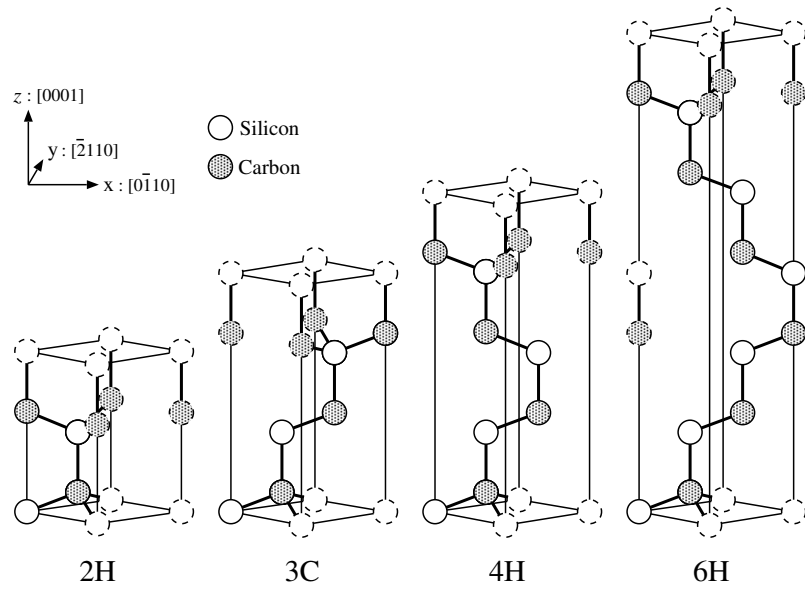


Fig. 3.2 Simulation models of 2H-, 3C-, 4H- and 6H-SiC polytypes.

する． k 点は，Monkhorst-Pack の方法⁽¹⁸⁾に基づき，2H-，3C-，4H-，6H-SiC 単結晶の順に $6 \times 6 \times 4$ ， $6 \times 6 \times 3$ ， $6 \times 6 \times 2$ ， $6 \times 6 \times 1$ とする．なお，計算には汎用ソフトの ABINIT^(19,20) を使用する．

引張変形解析では，まず無負荷状態における安定構造を求める．初期格子定数は，表 3.2 に示す実験値を用いる．まず，原子構造の緩和および x ， y ， z 方向のセルサイズの調整を行い，原子に働く力を 4 pN 以下に，応力を 0 GPa ($\sigma_{ij} < 10$ MPa) に制御する．この状態を基準として， z 軸方向 ([0001] 方向) に微小引張ひずみ $\Delta\epsilon_{zz}$ を加え，引張変形下における安定構造を求める．この際，原子構造の緩和および x ， y 方向のセルサイズの調整を行い，原子に働く力を 4 pN 以下に， x 方向と y 方向の垂直応力を 0 GPa ($\sigma_{ii} < 100$ MPa ; $ii \neq zz$) に制御する．なお，原子構造の対称性から，せん断応力成分は現れない．この微小ひずみ負荷/構造緩和を繰り返し，引張変形解析を行う．

3.3.2 結果および考察

表 3.2 は，無負荷状態における各ポリタイプ単結晶の格子定数と 3C を基準としたポリタイプ間の原子 1 個あたりのエネルギー差を示す．格子定数の実験値との誤差はいずれも 1% 以内であり，エネルギーの大小関係は他の研究者によって行われた第一原理計算^(24,25)の結果とほぼ一致している．表 3.3 は，無負荷状態における弾性係数を示す．いずれも実験値と良く一致している．以上の結果は，本研究で用いた第一原理計算が本 SiC ポリタイプの解析に適用できることを示している．

Table 3.2 Lattice constants and energy differences between SiC polytypes.

| | Lattice constants a, c (nm) | | ΔE_{tot} (meV/atom) | |
|----|-------------------------------|---|------------------------------------|--|
| | This work | Expt. | This work | Other calc. |
| 2H | 0.3086, 0.5064 | 0.3076 ^a , 0.5048 ^a | 2.193 | 2.7 ^d , 2.0 ^e |
| 3C | 0.4371 | 0.4358 ^b | | |
| 4H | 0.3088, 1.0109 | 0.3079 ^b , 1.0073 ^b | -1.539 | -1.2 ^d , -2.3 ^e |
| 6H | 0.3089, 1.5156 | 0.3081 ^c , 1.5117 ^c | -1.485 | -1.05 ^d , -1.5 ^e |

^a Ref.⁽²¹⁾^b Ref.⁽²²⁾^c Ref.⁽²³⁾^d Ref.⁽²⁴⁾^e Ref.⁽²⁵⁾

Table 3.3 Elastic constants of SiC polytypes.

| | Elastic constants (GPa) | | | | | | | | | |
|----|-------------------------|----------|----------|----------|----------|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|
| | This work | | | | | Expt. | | | | |
| | C_{11} | C_{12} | C_{13} | C_{33} | C_{44} | C_{11} | C_{12} | C_{13} | C_{33} | C_{44} |
| 2H | 495.8 | 98.7 | 47.4 | 533.7 | 153.1 | 479 ^a | 98 ^a | 55 ^a | 521 ^a | 148 ^a |
| 3C | 384.5 | 125.3 | | | 242.5 | 390 ^b | 142 ^b | | | 256 ^b |
| 4H | 488.9 | 101.7 | 48.7 | 534.8 | 159.6 | 507 ^c | 108 ^c | 52 ^c | 547 ^c | 159 ^c |
| 6H | 486.5 | 102.3 | 49.0 | 534.9 | 161.9 | 501 ^c | 111 ^c | 52 ^c | 553 ^c | 163 ^c |

^a Ref.⁽²⁶⁾^b The experimental data are derived by Lambrecht *et al.* (Ref.⁽²⁷⁾) from the sound velocities of Feldman *et al.* (Ref.⁽²⁸⁾).^c Ref.⁽²⁹⁾

図 3.3 は，[0001] 方向引張に対する応力 - ひずみ線図を示す．引張ひずみの増加に伴い応力は増加し，最大値を取った後に減少する．本解析はひずみ制御であるが，応力制御の場合は最大応力において変形が不安定に進展して破壊に到る．この最大応力を理想強度という．各ポリタイプの理想引張強度は 45 GPa，引張破断ひずみは 0.15 であり，ポリタイプ間で違いは見られない．

図 3.4 は，[0001] 方向引張変形に伴う電子密度分布の変化を示す．いずれのポリタイプにおいても，引張変形に伴い全ての shuffle set のボンドが均等に弱まっているのに対して，glide set のボンドはほとんど変化していない．つまり，SiC ポリタイプの [0001] 方向引張では，引張応力を各 shuffle set のボンドが均等に受け持ち，それらが同時に破断して不安定変形を生じる．

局所引張ひずみを表す指標として，shuffle set のボンドの伸び率をボンド引張ひずみ

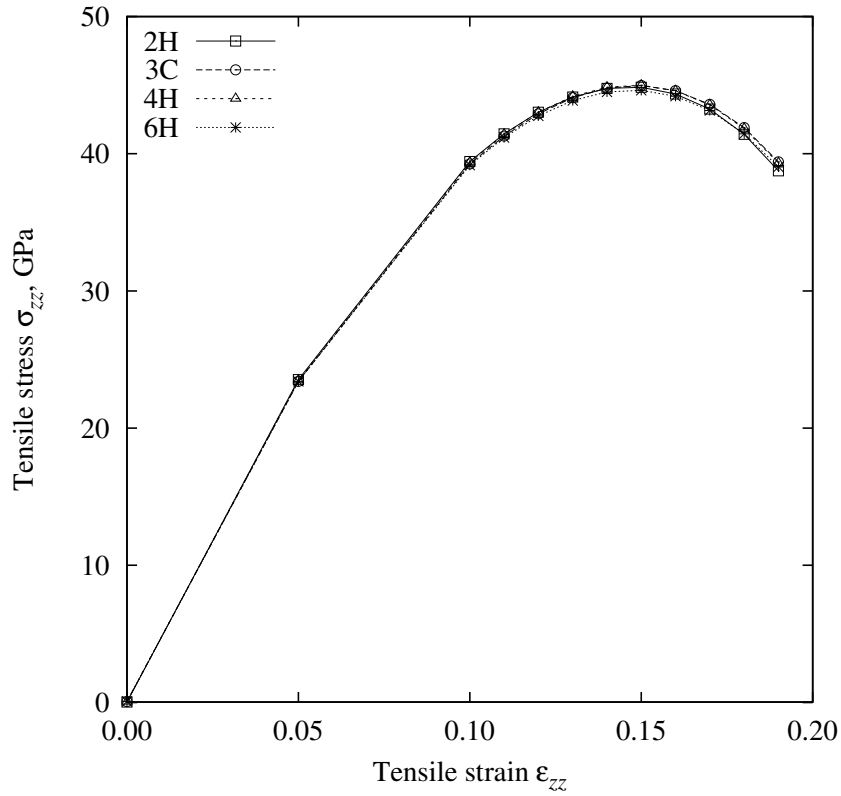


Fig. 3.3 Relationship between tensile stress, σ_{zz} , and the strain, ϵ_{zz} , of 2H-, 3C-, 4H- and 6H-SiC polytypes during tension in $[0001]$ direction.

$\epsilon_{zz}^b = \lambda^b / l_0^b$ と定義する．ここで， l_0^b は無負荷状態における shuffle set のボンド長であり， λ^b は $[0001]$ 方向引張変形に伴う shuffle set のボンドの伸びである．図 3.5 は，ボンド引張ひずみと引張ひずみの関係を示す．ボンド引張ひずみは，層 (A, B, ...) に依存せず同一であり，これから各層の shuffle set のボンドは $[0001]$ 方向引張に対して均等に変形し，同じ強さを持つことが分かる．さらに，ボンド引張ひずみ - 引張ひずみ関係は，ポリタイプに依存しない．そのため，各 SiC ポリタイプの $[0001]$ 方向の理想引張強度および引張破断ひずみは等しい．

3.4 SiC ポリタイプのせん断変形解析

3.4.1 解析方法

解析モデルおよび第一原理解析条件は，引張変形解析 (3.3.1) と同様である．

せん断変形解析では，まず無負荷状態における安定構造を求める．まず，原子構造の緩和および x , y , z 方向のセルサイズの調整を行い，原子に働く力を 4 pN 以下に，応力を 0 GPa ($\sigma_{ij} < 10$ MPa) に制御する．この状態を基準として， zx 方向 (部分転位方向，

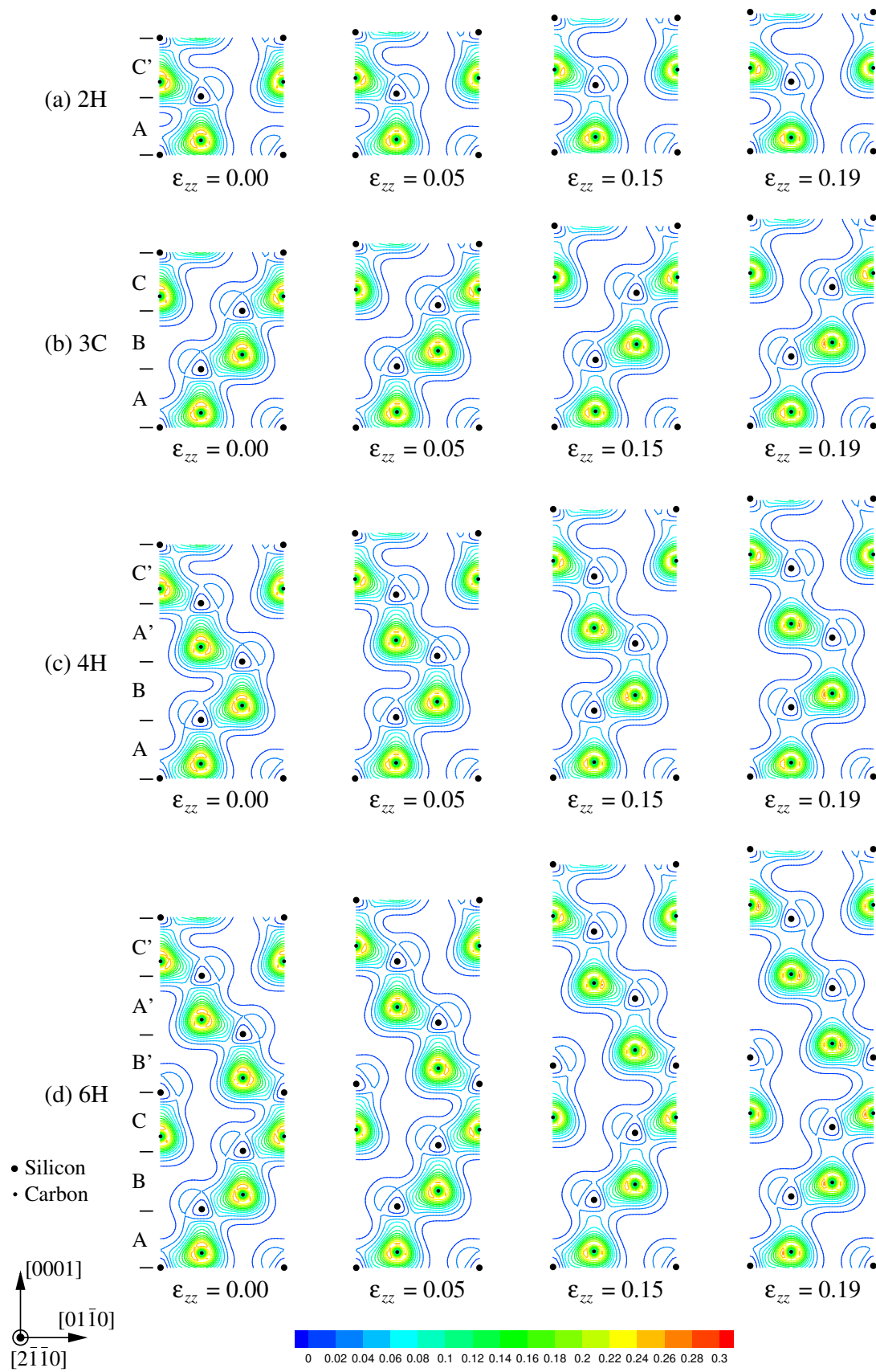


Fig. 3.4 Change in charge density of SiC polytypes during tension in $[0001]$ direction.

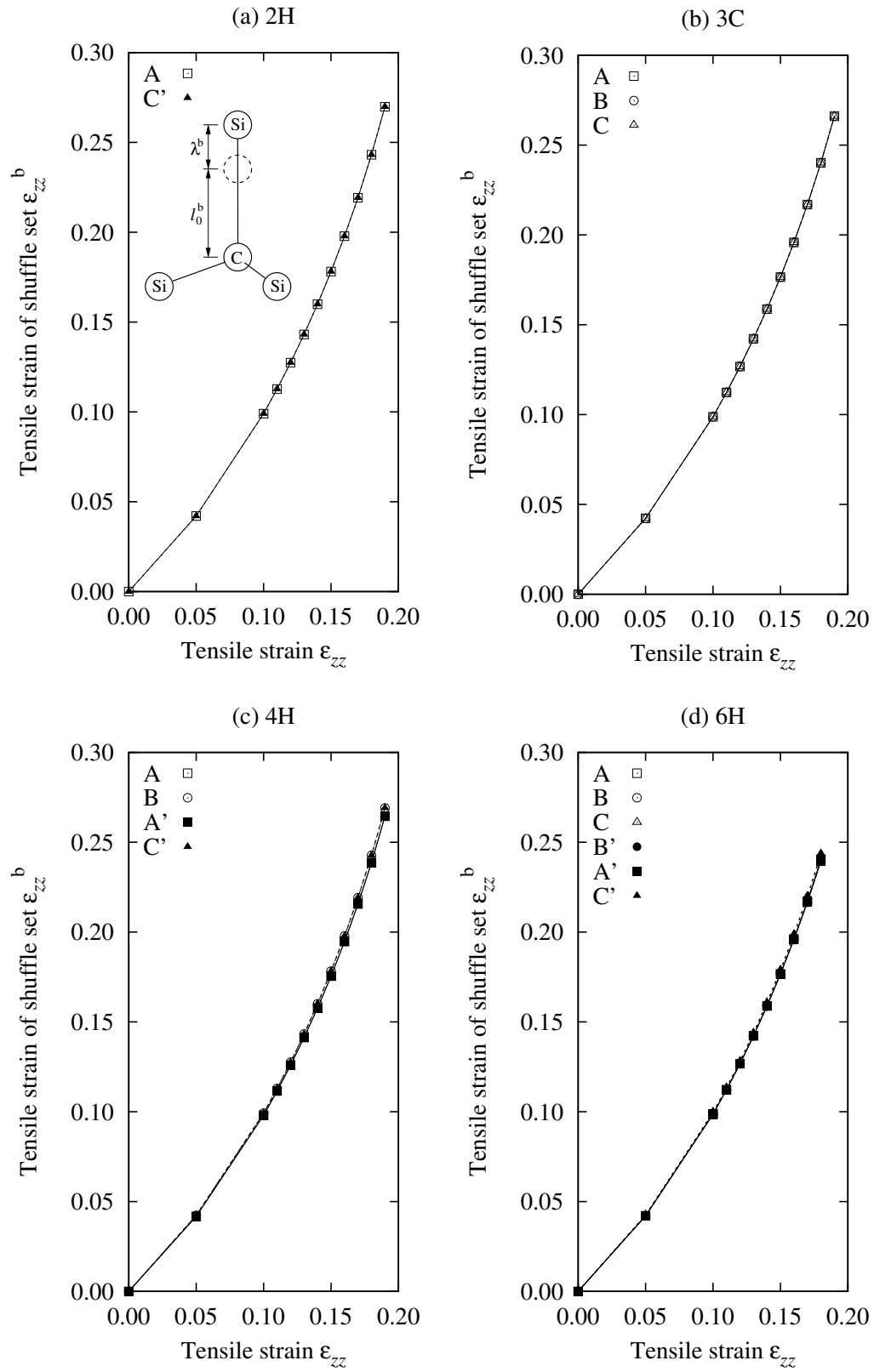


Fig. 3.5 Relationships between tensile strain of shuffle set, $\epsilon_{zz}^b = \lambda^b/l_0^b$, and tensile strain, ϵ_{zz} , of SiC polytypes.

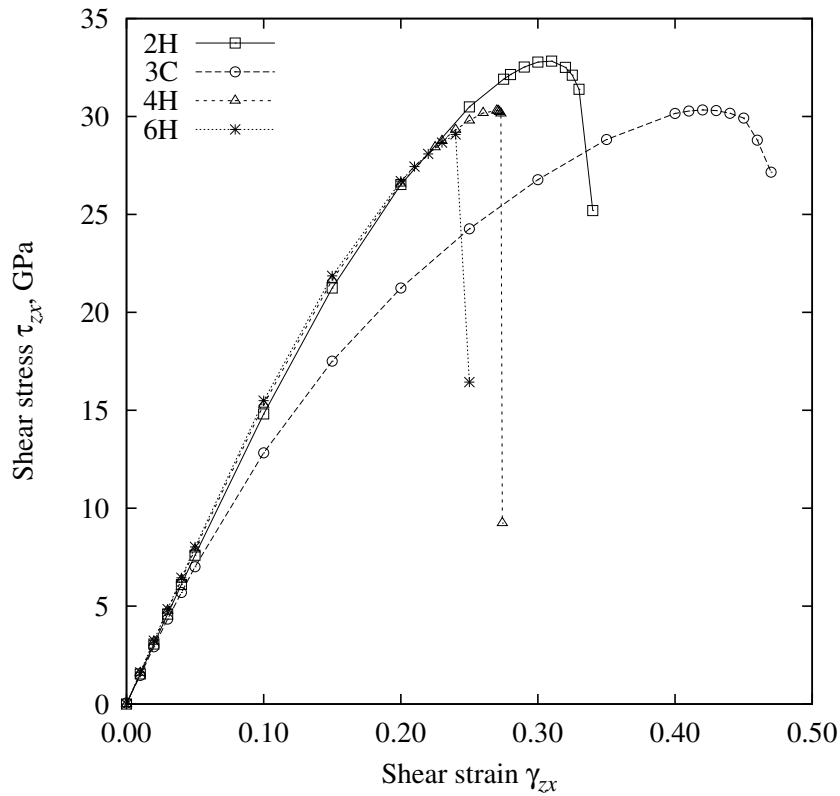


Fig. 3.6 Relationship between shear stress, τ_{zx} , and the strain, γ_{zx} , of 2H-, 3C-, 4H- and 6H-SiC polytypes during shear in $[01\bar{1}0]$ direction.

$[01\bar{1}0]$ 方向) に微小せん断ひずみ $\Delta\gamma_{zx}$ を加え, せん断変形下における安定構造を求める。この際, 原子構造の緩和および x, y, z 方向のセルサイズの調整を行い, 原子に働く力を 4 pN 以下に, x, y, z 方向の垂直応力を 0 GPa ($\sigma_{ii} < 100$ MPa) に制御する。なお, 原子構造の対称性から, zx 方向以外のせん断応力成分は現れない。この微小ひずみ負荷/構造緩和を繰り返し, せん断変形解析を行う。

3.4.2 結果および考察

図 3.6 は, 2H-, 3C-, 4H-, 6H-SiC 単結晶の $[01\bar{1}0]$ 方向せん断に対する応力 - ひずみ線図を示す。それらの理想せん断強度は, それぞれ 33, 30, 30, 29 GPa である。また, 臨界せん断ひずみは, それぞれ 0.31, 0.42, 0.27, 0.24 である。 $[0001]$ 方向引張とは異なり, ポリタイプ間で違いが見られる。とくに, 3C-SiC の臨界せん断ひずみは他と比べて大きい。

図 3.7 は, $[01\bar{1}0]$ 方向せん断変形に伴う電子密度分布の変化を示す。2H-, 4H-, 6H-SiC は, せん断変形に伴い, shuffle set のボンドが大きく弱まる層 (2H: C' 層, 4H: A 層, 6H

: A 層) と, ほとんど変化しない層がある. すなわち, 一部の層の shuffle set のボンドのみが破断し, 不安定変形を生じる. 一方, 3C-SiC では, 全ての shuffle set のボンドが均等に弱まっており, それらが同時に破断して不安定変形を生じる.

局所せん断ひずみを表す指標として, shuffle set のボンドが c 軸となす角度をボンドせん断ひずみ γ_{zx}^b と定義する. 図 3.8 は, ボンドせん断ひずみとせん断ひずみの関係を示す. 2H-SiC では C' 層のボンドせん断ひずみが大きく, 4H と 6H-SiC では A 層のそれが大きい. すなわち, 変形の局在が見られる. これらは, 前述の破断する shuffle set のボンドと一致している. 一方, 3C-SiC では, 各層のボンドせん断ひずみは等しく, 変形が均一である. 2H-, 4H-, 6H-SiC の臨界せん断ひずみが 3C-SiC に比べて小さいのは, 変形の局在 (不均一性) が臨界せん断ひずみを小さくするためである.

ボンドせん断ひずみの大小関係は, 各層の積層欠陥エネルギーの違いにより説明される. 図 3.9 は, 単結晶各層の積層欠陥エネルギーを示す. 積層欠陥エネルギーは, 図 3.9(a) 中の模式図に示すように, shuffle set を境にその上側部分を $[01\bar{1}0]$ 方向にリジッドに変位させ, 変位が 0 の状態とのエネルギー差を求めることにより算出する. $0 < x_s < 0.5$ において, 積層欠陥エネルギーが小さい層ほど変形しやすいことを示す. 2H-, 3C-, 4H-, 6H-SiC 単結晶の各層の積層欠陥エネルギーの大小関係は, それぞれ $C' < A$, $A = B = C$, $A < C' < B < A'$, $A < B < C' < C < A' < B'$ であり, ボンドせん断ひずみの大小関係に対応している.

図 3.10~3.13 は, 各単結晶の $[01\bar{1}0]$ 方向せん断変形に伴う状態密度分布の変化を示す. なお, 価電子帯の上端をエネルギー 0 としている. 2H-, 3C-, 4H-, 6H-SiC 単結晶の無負荷状態におけるバンドギャップは, それぞれ 2.33, 1.41, 2.27, 2.06 eV である. いずれのポリタイプにおいても, せん断変形に伴いバンドギャップは減少し, 消滅する. すなわち, SiC ポリタイプは, $[01\bar{1}0]$ 方向せん断変形に伴い, 半導体から導体へとその電気的特性が変化する. 図 3.14 は, 各単結晶のバンドギャップとせん断ひずみの関係を示す. バンドギャップは, ほぼ線形に減少し, 消滅に到る. 2H-, 3C-, 4H-, 6H-SiC 単結晶のバンドギャップが消滅する際のせん断ひずみは, それぞれ 0.34, 0.20, 0.24, 0.22 である. 密度汎関数理論⁽³⁰⁾に基づく第一原理計算は, バンドギャップを過小評価することが知られている. 実際に, 2H-, 3C-, 4H-, 6H-SiC 単結晶の無負荷状態におけるバンドギャップの実験値⁽¹⁵⁾は, それぞれ 3.33, 2.39, 3.27, 3.02 eV であり, 本解析値は実験値の 6~7 割程度である. 図 3.14 の結果は, 定性的に理解するべきである. より精度良くバンドギャップを求めるためには, GW 近似⁽³¹⁾等の密度汎関数理論を越える手法を用いる必要がある.

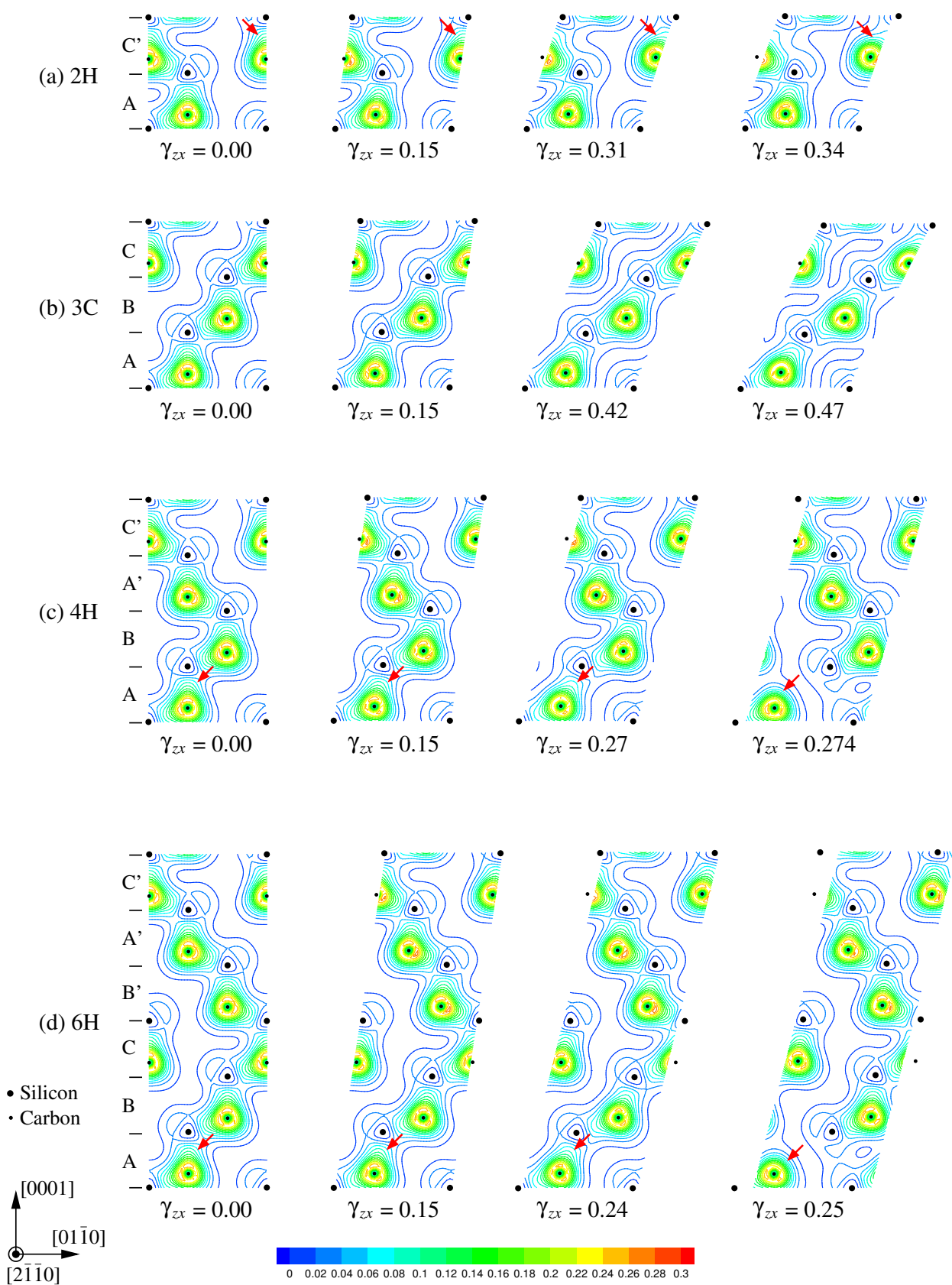


Fig. 3.7 Change in charge density of SiC polytypes during shear in $[01\bar{1}0]$ direction.

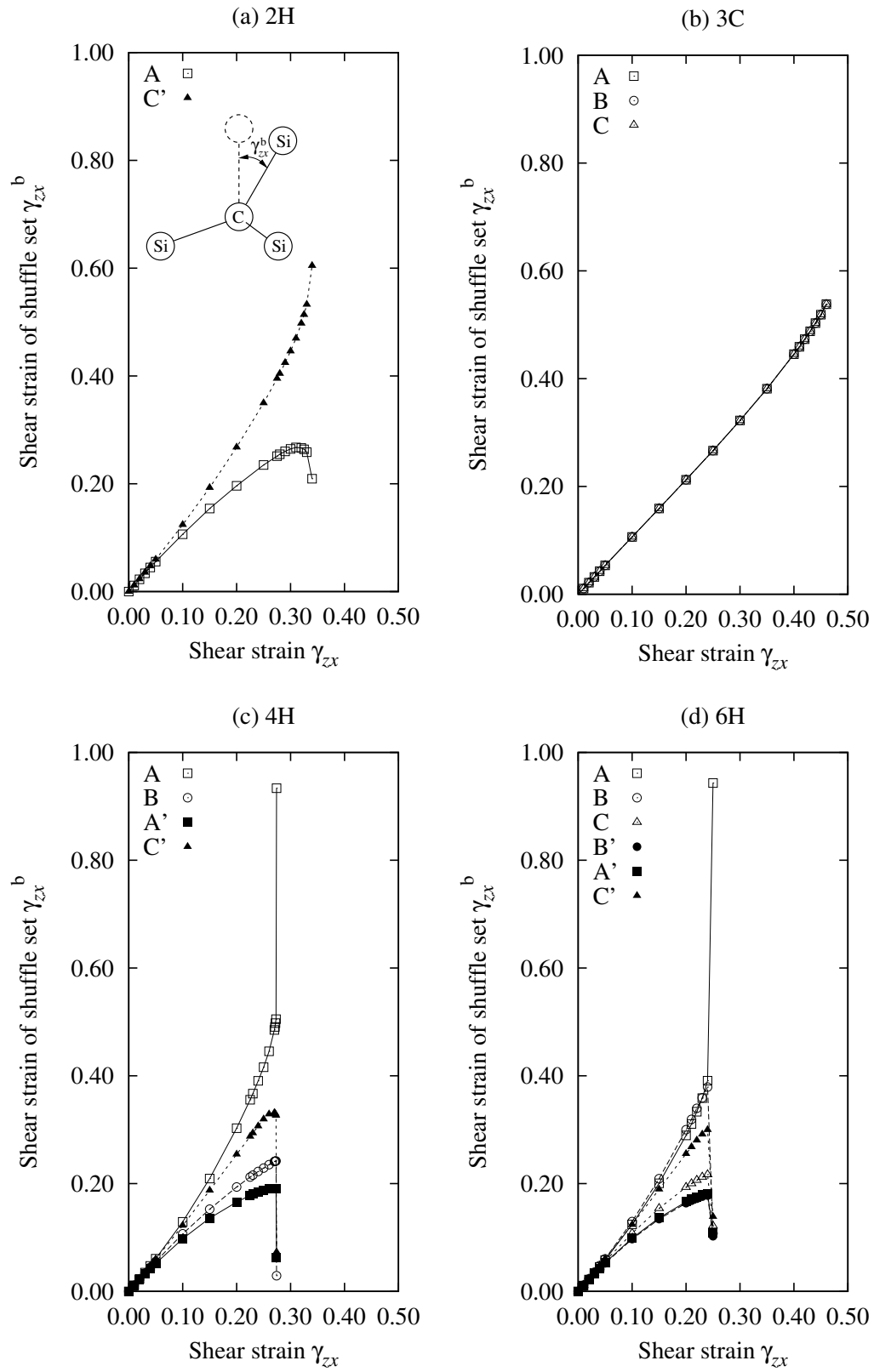


Fig. 3.8 Relationships between shear strain of shuffle set, γ_{zx}^b , and shear strain, γ_{zx} , of SiC polytypes.

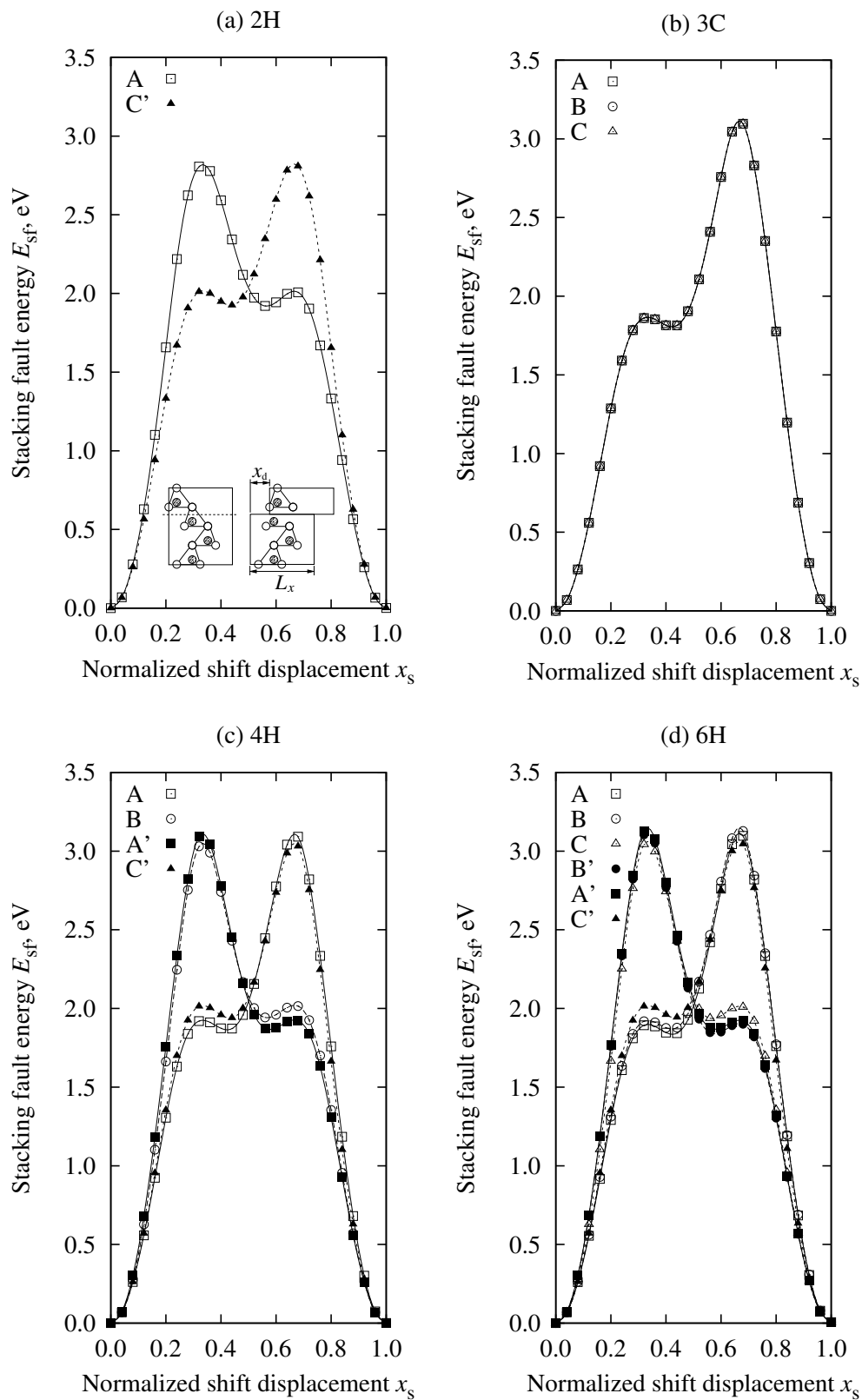
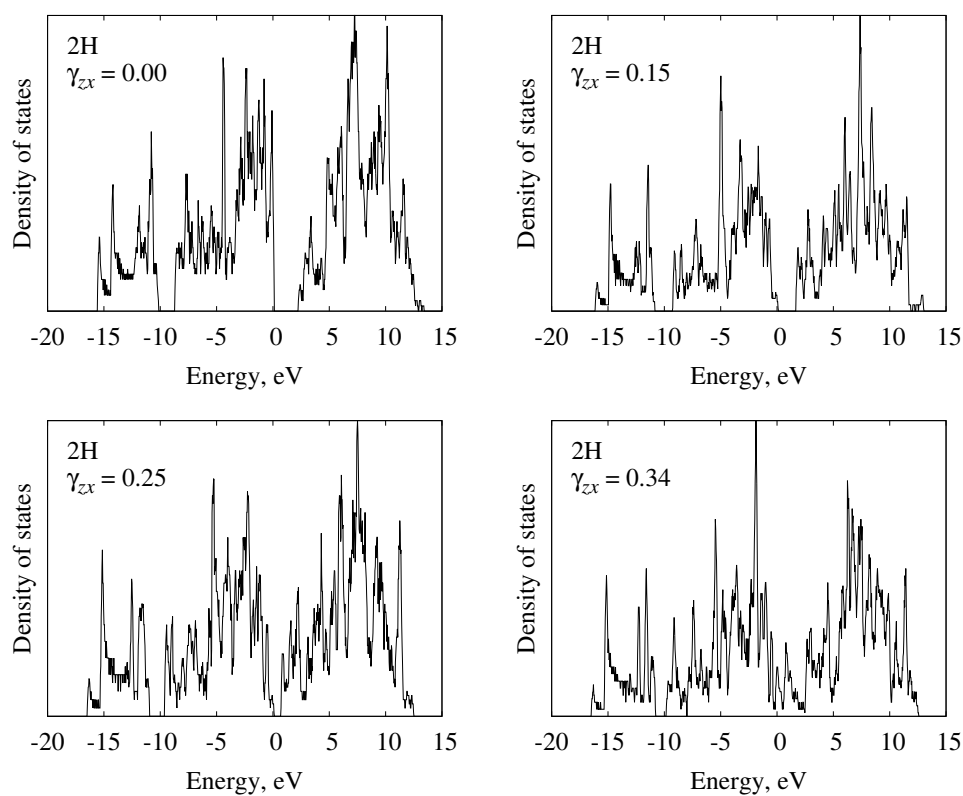
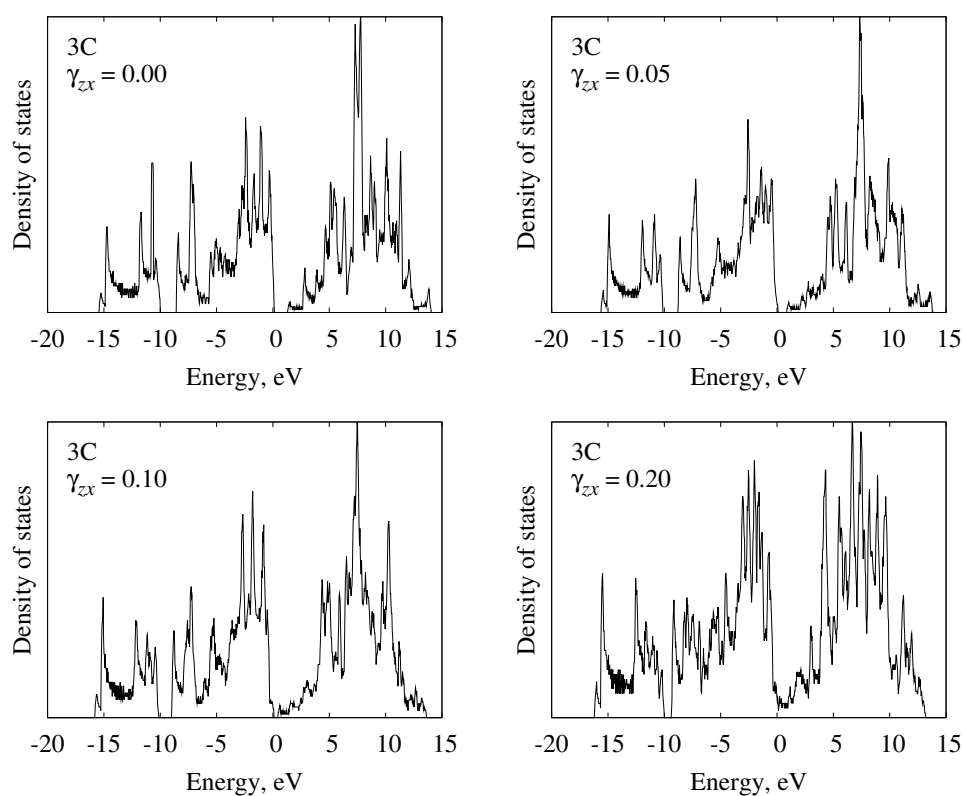


Fig. 3.9 GSF energy landscape of SiC polytypes with a shuffle set rigidly shifted along the x direction. The abscissa is the shift displacement normalized with respect to lattice width, $x_s = x_d/L_x$.

Fig. 3.10 Change in density of states of 2H-SiC during shear in $[01\bar{1}0]$ direction.Fig. 3.11 Change in density of states of 3C-SiC during shear in $[01\bar{1}0]$ direction.

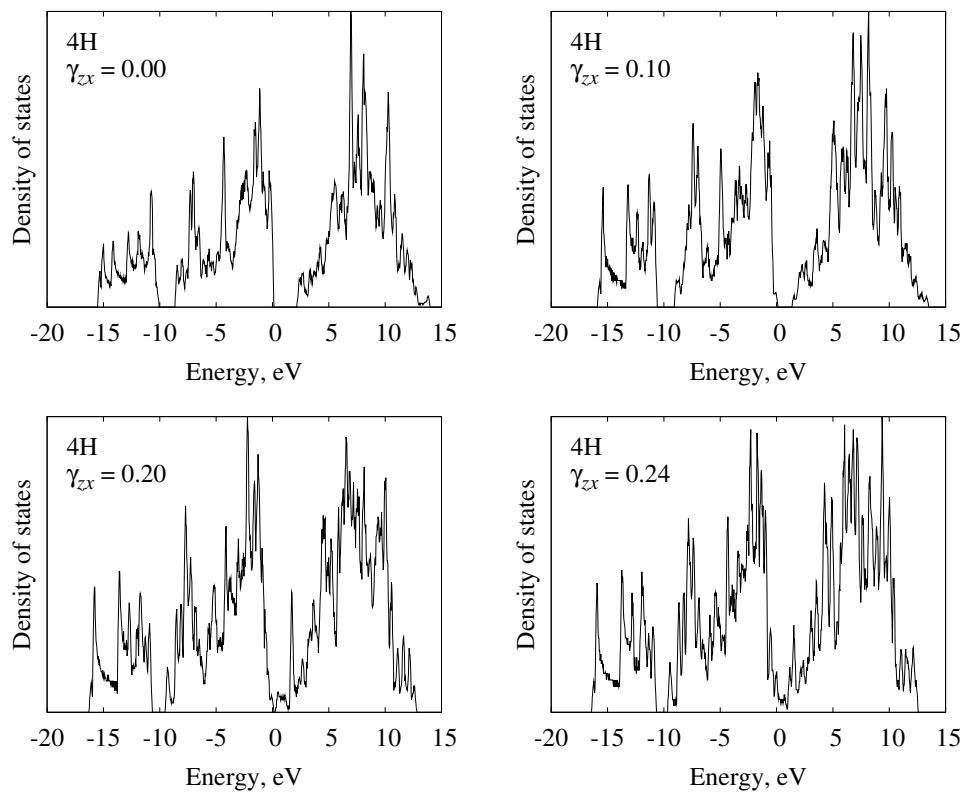


Fig. 3.12 Change in density of states of 4H-SiC during shear in $[01\bar{1}0]$ direction.

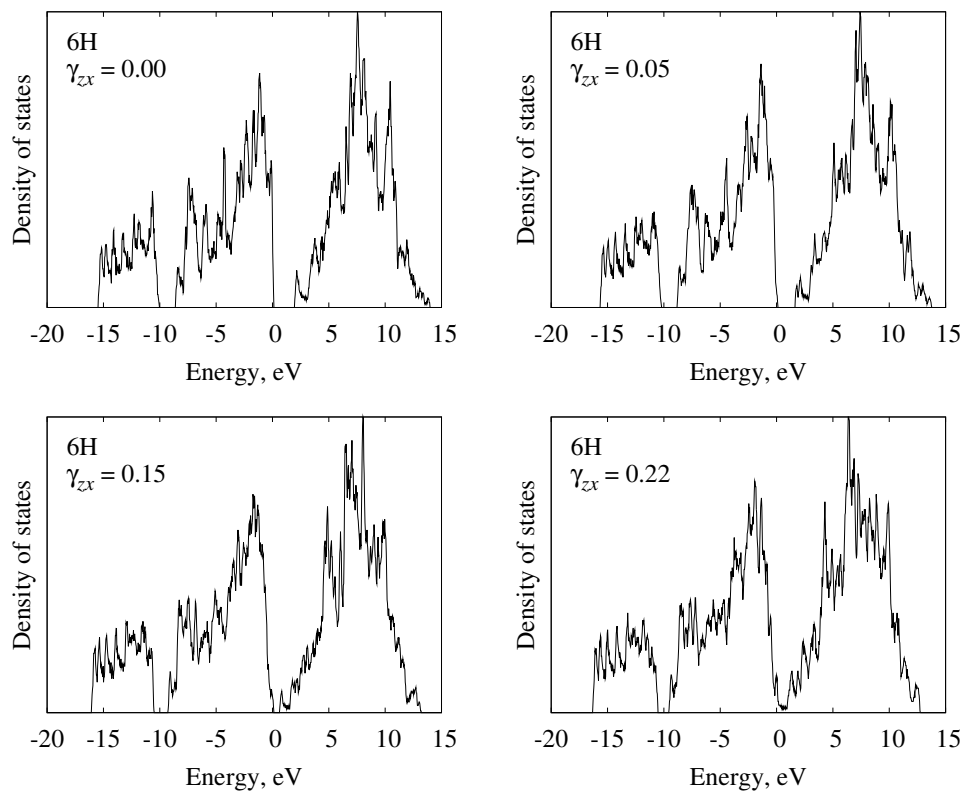


Fig. 3.13 Change in density of states of 6H-SiC during shear in $[01\bar{1}0]$ direction.

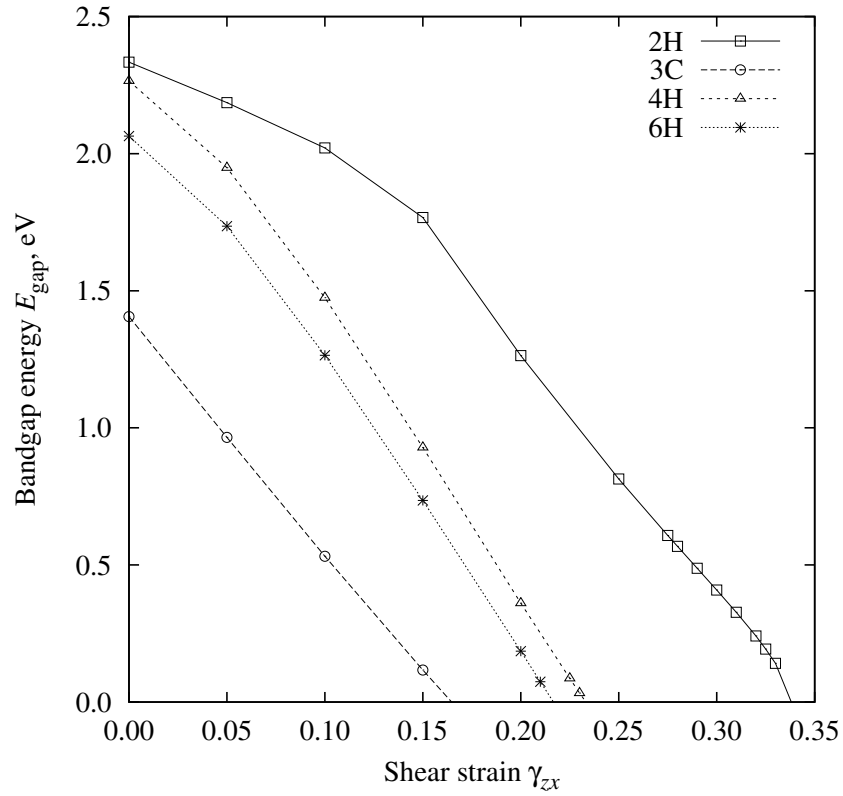


Fig. 3.14 Change in bandgap energy, E_{gap} of SiC polytypes during shear in $[01\bar{1}0]$ direction.

3.5 結言

2H-, 3C-, 4H-, 6H-SiC 単結晶を対象として, 第一原理計算により引張およびせん断変形解析を行い, SiC ポリタイプにおける理想強度, 臨界ひずみと局所変形について議論した. 得られた結果を以下に要約して示す.

A. $[0001]$ 方向引張変形解析

2H-, 3C-, 4H-, 6H-SiC 単結晶の $[0001]$ 方向引張変形解析を行い, ポリタイプ間で比較を行った.

- (1) 理想引張強度および引張破断ひずみは, 各ポリタイプで等しく, それぞれ 45 GPa, 0.15 である.
- (2) いずれのポリタイプにおいても, 引張変形に伴い全ての shuffle set のボンドが均等に弱まるのに対して, glide set のボンドはほとんど変化しない. すなわち, 各 shuffle set のボンドが引張応力を均等に受け持ち, それらが同時に破断して不安定変形を生じる.

- (3) 理想引張強度および引張破断ひずみが各ポリタイプで等しくなる原因は、引張に対する各層の shuffle set のボンドの強さが、積層構造の違いに関係なく等しいためである。

B. $[01\bar{1}0]$ 方向せん断変形解析

2H- , 3C- , 4H- , 6H-SiC 単結晶の $[01\bar{1}0]$ 方向せん断変形解析を行い、ポリタイプ間で比較を行った。

- (1) 理想せん断強度および臨界せん断ひずみは、各ポリタイプで異なる。理想せん断強度は、2H- , 3C- , 4H- , 6H-SiC の順に 33 , 30 , 30 , 29 GPa であり、臨界せん断ひずみは、0.31 , 0.42 , 0.27 , 0.24 である。
- (2) 2H- , 4H- , 6H-SiC では、せん断変形に伴い、shuffle set のボンドが大きく弱まる層と、ほとんど変化しない層が現れる。すなわち、一部の層の shuffle set のボンドのみが破断し、不安定変形を生じる。一方、3C-SiC では、全ての shuffle set のボンドが均等に弱まり、それらが同時に破断して不安定変形を生じる。
- (3) 2H- , 4H- , 6H-SiC において、一部の層の shuffle set のボンドのみが破断に到る原因は、変形がその層に局在するためである。2H- , 4H- , 6H-SiC の臨界せん断ひずみが 3C-SiC に比べて小さいのは、変形の局在 (不均一性) が臨界せん断ひずみを小さくするためである。
- (4) 各層のせん断変形の度合の大小関係は、各層の積層欠陥エネルギー - の大小関係に対応する。
- (5) いずれのポリタイプにおいても、せん断変形に伴いバンドギャップは減少し、消滅する。すなわち、SiC ポリタイプは、せん断変形に伴い、半導体から導体へとその電気的特性が変化する。

参考文献

- (1) 日本材料学会 (編), 改訂 機械材料学, 日本材料学会, (2000).
- (2) Q. M. Hu, D. S. Xu, and D. Li, First-principles investigations of the solute-vacancy interaction energy and its effect on the creep properties of α -titanium, *Phil.Mag.A*, **81** (2001), 2809.
- (3) B. Mayer *et al.*, Theoretical study of the elastic constants of off-stoichiometric alloys, *Intermetallics*, **12** (2004), 333.
- (4) S. L. Frederiksen and K. Jacobsen, Density functional theory studies of screw dislocation core structures in bcc metals, *Phil.Mag.*, **83** (2003), 365.
- (5) J. A. Yan, C. Y. Wang, and S. Y. Wang, Generalized-stacking-fault energy and dislocation properties in bcc Fe: A first-principles study, *Phys.Rev.B*, **70** (2004), 174105.
- (6) C. Woodward and S. I. Rao, Ab-initio simulation of $(a/2) < 110 >$ screw dislocations in γ -TiAl, *Phil.Mag.*, **84** (2004), 401.
- (7) G. Schoeck, The Peierls model: Progress and limitations, *Mater.Sci.Eng.A*, **400** (2005), 7.
- (8) C. Woodward, First-principles simulations of dislocation cores, *Mater.Sci.Eng.A*, **400** (2005), 59.
- (9) M. Kohyama, Tensile strength and fracture of a tilt grain boundary in cubic SiC: a first-principles study, *Phil.Mag.Lett.*, **79** (1999), 659.
- (10) M. Kohyama, First-principles calculations of the tensile strength and fracture of a grain boundary in SiC, *Prog.Theor.Phys.Suppl.*, **138** (2000), 96.

- (11) J. C. Hamilton and S. M. Foiles, First-principles calculations of grain boundary theoretical shear strength using transition state finding to determine generalized gamma surface cross sections, *Phys.Rev.B* **65** (2002), 064104.
- (12) T. Uesugi *et al.*, Grain boundary sliding of $\Sigma 5(001)$ twist grain boundary in aluminium bicrystal from first-principles calculations, *Mater.Sci.Forum*, **447** (2003), 27.
- (13) G. H. Lu *et al.*, Theoretical tensile strength of an Al grain boundary, *Phys.Rev.B*, **69** (2004), 134106.
- (14) W. J. Choyke, H. Matsunami and G. Pensl, *Silicon Carbide*, Akademie, (1997).
- (15) 日本学術振興会 (編), SiC 系セラミック新材料, 内田老鶴圃, (2001).
- (16) N. Troullier and J. L. Martins, Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, *Phys.Rev.B*, **43** (1991), 1993.
- (17) J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys.Rev.Lett.*, **77** (1996), 3865.
- (18) H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys.Rev.B*, **13** (1976), 5188.
- (19) X. Gonze *et al.*, First-principles computation of material properties: the ABINIT software project, *Comp.Mater.Sci.*, **25** (2002), 478.
- (20) X. Gonze *et al.*, A brief introduction to the ABINIT software package, *Z.Kristallogr*, **220** (2005), 558.
- (21) K. M. Merz and R. F. Adamsky, Synthesis of the wurtzite form of silicon carbide, *J.Am.Chem.Soc.*, **81** (1959), 250.
- (22) N. W. Thibault, Morphological and structural crystallography and optical properties of silicon carbide (SiC), *Am.Mineral.*, **29** (1944), 249, 327.
- (23) A. H. Gomes de Mesquita, Refinement of the crystal structure of SiC type 6H, *Acta.Crystallogr.*, **23** (1967), 610.
- (24) S. Limpijumnong and W. R. L. Lambrecht, Total energy differences between SiC polytypes revisited, *Phys.Rev.B*, **57** (1998), 12017.

-
- (25) C. H. Park *et al.*, Structural and electronic-properties of cubic, 2H, 4H, and 6H SiC, *Phys.Rev.B*, **49** (1994), 4485.
- (26) V. M. Lyubimskii, Elastic-constants of silicon-carbide polytypes, *Fizika Tverdogo Tela*, **18** (1976), 3111.
- (27) W. R. L. Lambrecht *et al.*, Calculated elastic-constants and deformation potentials of cubic SiC, *Phys.Rev.B*, **44** (1991), 3685.
- (28) D. W. Feldman *et al.*, Phonon dispersion curves by raman scattering in SiC polytypes 3C, 4H, 6H, 15R, and 21R, *Phys.Rev.*, **173** (1968), 787.
- (29) K. Kamitani *et al.*, The elastic constants of silicon carbide: A Brillouin-scattering study of 4H and 6H SiC single crystals, *J.Appl.Phys.*, **82** (1997), 3152.
- (30) P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys.Rev.*, **136** (1964), B864.
- (31) L. Hedin, New method for calculating the one-particle greens function with application to the electron-gas problem, *Phys.Rev.*, **139** (1965), A796.

第4章 Ag/Al人工格子の強度特性

4.1 緒言

構造体全体の巨視的変形が均一であり，材料内部の原子配列にもほとんど乱れはなくとも，電子分布に不均一性が現れる場合がある．例えば，界面を挟んで異種原子同士が1対1に対応する整合異材界面がそれであり，界面において電子分布は急峻に変化し，電子密度に不均一性が生じる．

人工格子⁽¹⁻³⁾は，2種類以上の原子を人工的に数原子層～数十原子層ずつ周期的に積層したナノスケール構造体であり，構成材料の格子定数が近い場合，整合異材界面を形成する．構造体中の異材界面は，構造体全体のスケールが小さくなるほど系全体に占める割合が大きくなり，構造体の力学特性に及ぼす影響が大きくなる．そのため，人工格子中の異材界面は，その力学特性に及ぼす影響が大きい．それを示す事例として，人工格子の弾性率が連続体弾性理論に依らず，積層周期の関数として異常に変化する弾性異常現象⁽⁴⁻⁶⁾がある．これは，人工格子の異材界面近傍の原子・電子構造の変化に起因していると考えられるが，その原因の十分な解明には到っていない．さらに，弾性率のみならず，異材界面は強度や破壊にも影響を及ぼし，積層周期の変化に伴い，その影響の仕方や度合が変化すると考えられる．これらを明らかにするためには，原子・電子構造を精密に定量的に評価する必要があり，第一原理計算が必要である．

本章では，整合異材界面を有する材料として，Ag/Al人工格子を対象とする．第一原理計算を用いて弾性係数を評価するとともに，引張およびせん断変形解析を行い，電子分布の不均一性が構造体の変形や破壊特性に及ぼす影響について検討する．

4.2 Ag/Al人工格子における弾性異常現象

4.2.1 解析方法

解析は，図4.1に示すAgおよびAlを[111]方向に周期的に積層したAg-Al人工格子を対象とする．シミュレーションセル内の積層方向のAgおよびAlの原子層数を n とし，人工格子を $\text{Ag}^n\text{-Al}^n$ と表記する．本研究では， $n = 1 \sim 6$ の6つのモデルを対象とする． $\text{Ag}^n\text{-Al}^n$ のシミュレーションセルは， $n = 1$ から順に2, 4, 6, 8, 10, 12個の原子を内

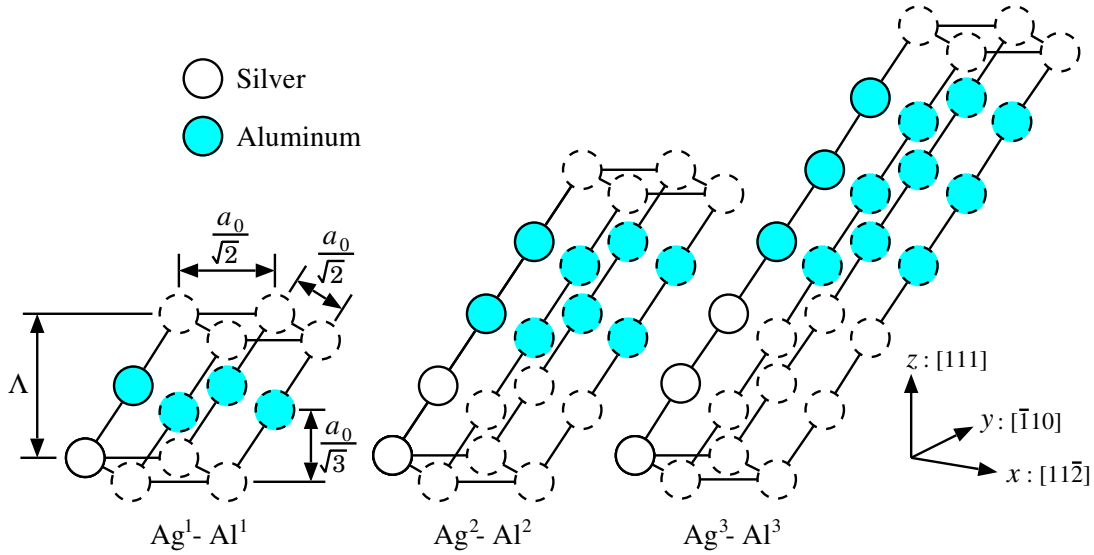
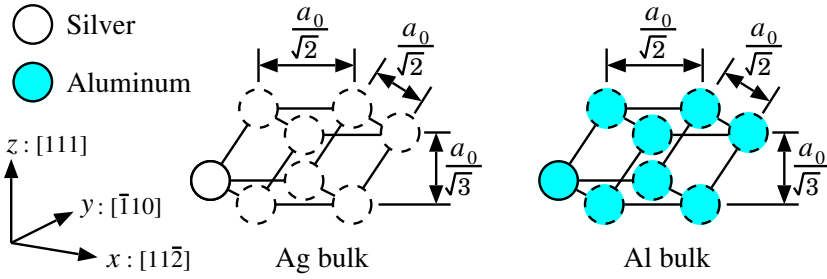
Fig. 4.1 Simulation models of $\text{Ag}^n\text{-Al}^n$ multilayers.

Fig. 4.2 Simulation models of Ag bulk and Al bulk.

包し，解析ではセルの x, y, z 方向に周期境界条件を適用する．初期格子定数 a_0 は，Ag 単結晶および Al 単結晶の実験値⁽⁷⁾ の平均値 0.407 nm を用いる．比較のために，図 4.2 に示す Ag 単結晶および Al 単結晶の解析を行う．

第一原理計算における波動関数は，平面波を用いて表現する．原子核と内殻電子の影響をノルム保存型擬ポテンシャル⁽⁸⁾ で表し，Ag では $4d$ および $5s$ ，Al では $3s$ および $3p$ 軌道の電子のみを解析する．交換相関項は，Goedecker-Teter-Huetter による局所密度近似⁽⁹⁾ を用いて評価する．平面波のカットオフエネルギーは， $\text{Ag}^n\text{-Al}^n$ では 1360 eV，Ag 単結晶では 1225 eV，Al 単結晶では 490 eV とする． k 点は，Monkhorst-Pack の方法⁽¹⁰⁾ に基づき， $\text{Ag}^n\text{-Al}^n$ では $n = 1$ から順に $18 \times 18 \times 9$ ， $18 \times 18 \times 4$ ， $18 \times 18 \times 3$ ， $18 \times 18 \times 2$ ， $18 \times 18 \times 1$ ， $18 \times 18 \times 1$ とし，Ag 単結晶では $16 \times 16 \times 16$ ，Al 単結晶では $12 \times 12 \times 12$ とする．なお，計算には汎用ソフトの ABINIT^(11,12) を使用する．

弾性係数の計算は，1) 原子配置およびセルサイズを固定し構造緩和を行っていないも

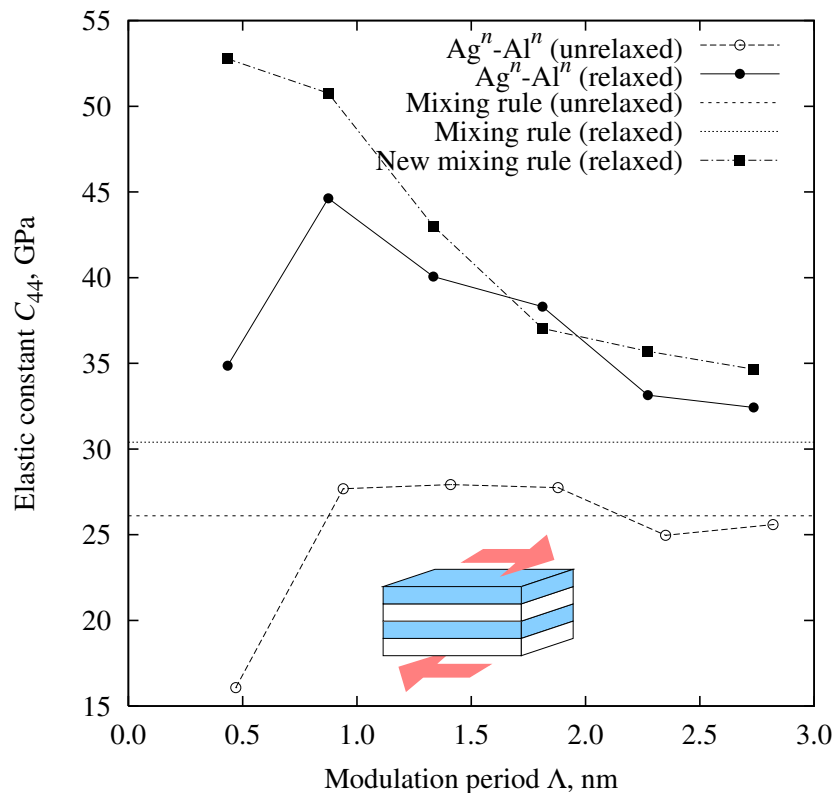


Fig. 4.3 Relationship between elastic constant C_{44} and modulation period of Ag-Al multilayer.

の、2) 原子構造の緩和および x, y, z 方向のセルサイズの調整を行い、原子に働く力を 0.08 pN 以下に、応力を 0 GPa ($\sigma_{ij} < 1$ kPa) に制御したもの、の 2 つに対して行う。弾性係数は、Density Functional Perturbation Theory (DFPT)^(13,14) により計算する。なお、カットオフエネルギーおよび k 点をさらに増加させたときの弾性係数の変化は 1% 以内であり、十分な収束を確認している。

4.2.2 結果および考察

図 4.3 は、 Ag^n-Al^n の弾性係数 C_{44} と積層周期 Λ の関係を示す。比較のため、複合則⁽¹⁵⁾

$$C_{44} = \frac{1}{\sum_{i=1}^M f_i / C_{44}^i} \dots\dots\dots (4.1)$$

により求めた値も合わせて示す。ここで、 M は人工格子を構成する材料の数、 f_i は材料 i の含有率であり、層厚 d_i により

$$f_i = \frac{d_i}{\sum_{i=1}^M d_i} \dots\dots\dots (4.2)$$

と表される。層厚 d_i の比が一定である場合（本研究では、 $d_{Ag} : d_{Al} = 1 : 1$ 一定）、複合則による人工格子の弾性係数は積層周期に依らず一定となる。本研究で新たに定義した新

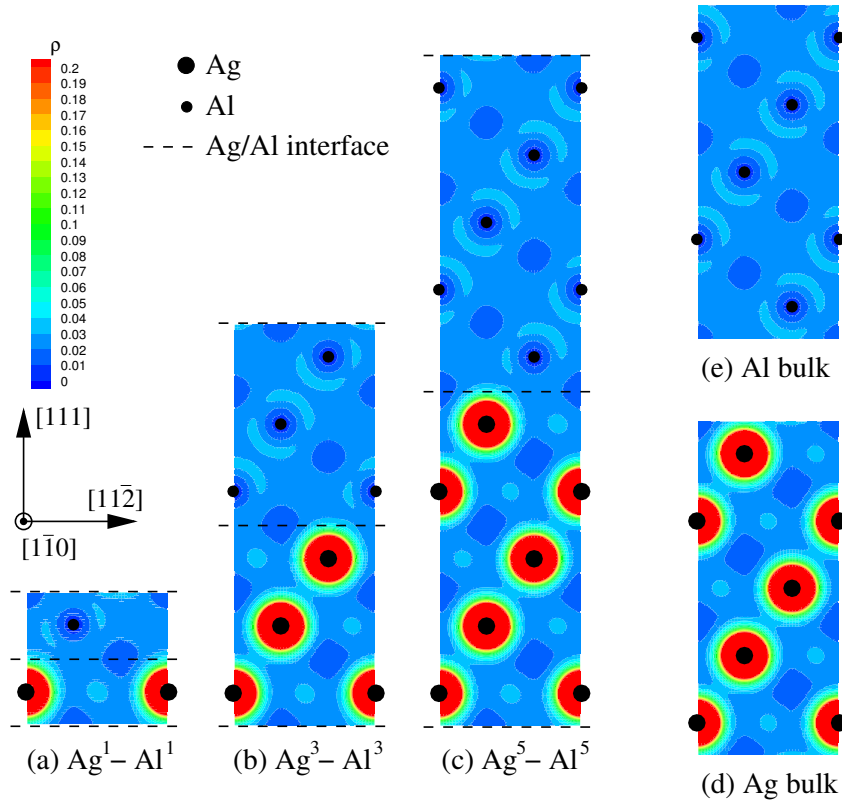


Fig. 4.4 Charge density, ρ , of unrelaxed $\text{Ag}^n\text{-Al}^n$ multilayers, Ag bulk and Al bulk.

複合則については後述する．以下，構造緩和有り，構造緩和無し，複合則，新複合則を区別するため，それぞれ添字 r , u , m , nm を用いて説明する．すなわち， C_{44}^u は構造緩和無しの第一原理解析結果， $C_{44}^{u,m}$ は構造緩和無しの複合則による結果， C_{44}^r は構造緩和有りの第一原理解析結果， $C_{44}^{r,m}$ は構造緩和有りの複合則による結果， $C_{44}^{r,nm}$ は構造緩和有りの新複合則による結果である．

C_{44}^u と $C_{44}^{u,m}$ は，両者ともに格子定数を 0.407 nm とし，原子を理想格子点に固定して求められたものである．したがって，両者の差は電子的な効果のみによりもたらされている．言い換えれば，両者を比較することにより，Ag/Al 界面形成による電子構造の変化が $\text{Ag}^n\text{-Al}^n$ の弾性係数に及ぼす影響を評価することができる． $n > 1$ においては， C_{44}^u は積層周期に依存せずほぼ一定であり， $C_{44}^{u,m}$ にほぼ等しい．すなわち，電子構造の変化は弾性係数にほとんど影響しないことを示唆している．図 4.4 は，構造緩和を行っていない $\text{Ag}^n\text{-Al}^n$ ，Ag バルクおよび Al バルクの電子密度分布を示す．Ag/Al 界面近傍において，電子密度分布はバルク材と異なっており，電子構造の変化が認められる．図 4.5 は，図 4.4 の $\text{Ag}^n\text{-Al}^n$ の電子密度分布と，Ag バルクおよび Al バルクの電子密度分布の差を示す．なお， $\text{Ag}^n\text{-Al}^n$ における Ag と Al の境界は，Ag と Al の中間位置 (図中破線) としている．正の符号は電子密度がバルク材に比べて増加していることを意味し，負の符号は

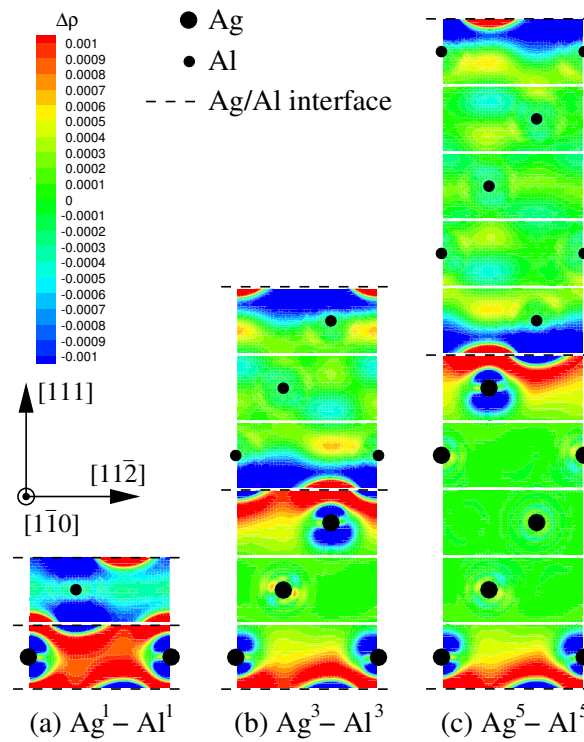


Fig. 4.5 Difference in the charge density, $\Delta\rho$, between unrelaxed $\text{Ag}^n\text{-Al}^n$ multilayers and Ag or Al bulk.

減少していることを意味する。Ag/Al 界面において、Al 側から Ag 側へと電荷が移動しており、その範囲は 1 原子層程度である。Ag/Al 界面から 1 原子層以上離れた場所では、電子密度の変化はほとんど無く、Ag および Al としての性質を残す。以上より、Ag/Al 界面において電荷移動に伴う電子構造の変化が生じるが、 $n > 1$ においては弾性係数にほとんど影響しないことが分かる。一方、 $n = 1$ における C_{44}^u は、 $n > 1$ における C_{44}^u と比べてかなり小さく、 $C_{44}^{u,m}$ との差も大きい。これは、 $n = 1$ においては、図 4.5(a) に示すように、電荷移動が系全体に及んでおり、Ag および Al から構成される人工格子というよりも、合金になっているためである。Ag¹-Al¹ を Ag/Al 人工格子から除外すると、Ag/Al 界面形成による電子構造の変化は、Ag/Al 人工格子の弾性係数にほとんど影響しない。なお、これ以降、Ag¹-Al¹ を除いて議論する。

C_{44}^u は、電子的効果を考察するための仮想モデル（構造緩和無し）の弾性係数であるのに対して、 C_{44}^r は、Ag/Al 界面形成による原子および電子構造の両方の変化を考慮しており、現実の Agⁿ-Alⁿ の弾性係数を表す。 C_{44}^r は、積層周期の増加に伴い減少しており、これは実験結果⁽¹⁶⁾ に一致している。 C_{44}^r が界面形成の影響を考慮していない $C_{44}^{r,m}$ に漸近しているのは、積層周期の増加に伴い Ag/Al 界面が系全体に占める割合が小さくなり、その影響が相対的に小さくなるためである。両者の差は、原子的・電子的効果の両方に

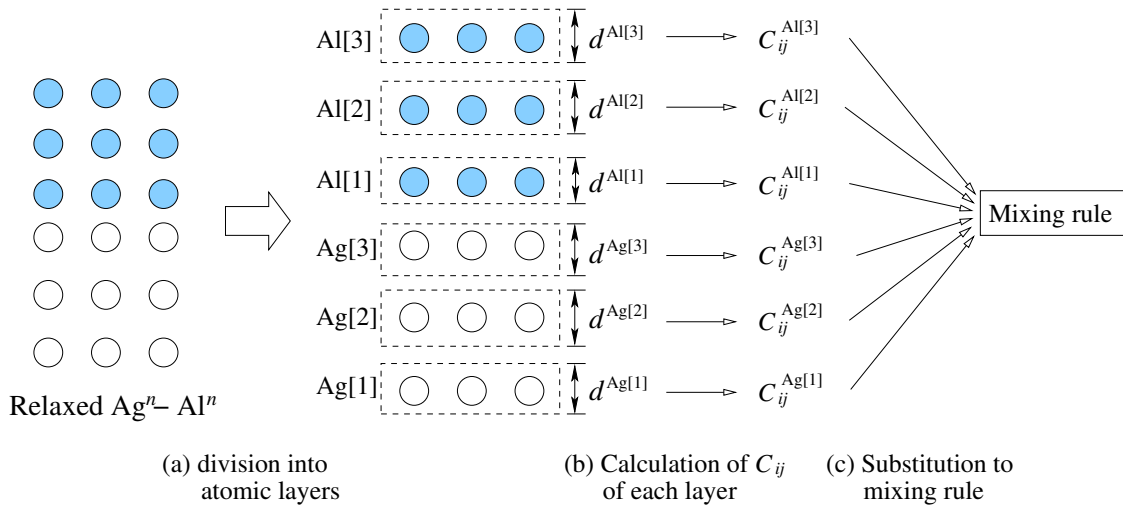


Fig. 4.6 Schematic illustration explaining new mixing rule.

よりもたらされているが，前述のように，電子構造の変化が弾性係数に及ぼす影響はほとんど無いことから，その差は主に原子構造（結晶格子）の変化に起因するものである．

そこで，界面形成による原子構造の変化を考慮した新たな複合則を定義する．新複合則による弾性係数 $C_{44}^{r,nm}$ は，以下のように求める．まず，構造緩和を行った $\text{Ag}^n\text{-Al}^n$ を各原子層に分解する（図 4.6(a)）．構造緩和を行っているため，各層の層厚は異なる．すなわち，界面形成による原子構造の変化を考慮していることになる．つぎに，取り出した各層の x, y, z 方向に周期境界条件を適用し，各層を変形したバルク材として取り扱い，その弾性係数を DFPT により求める（図 4.6(b)）．そして，それらを従来の複合則 (4.1) に代入する（図 4.6(c)）． $C_{44}^{r,nm}$ は，界面形成による電子構造の変化を考慮していないに関わらず， C_{44}^r に良く一致している．このことから， Ag/Al 界面形成による電子構造の変化は， Ag/Al 人工格子の弾性係数にほとんど影響せず，弾性係数に影響を及ぼしているのは主に原子構造の変化であると言える．

図 4.7 は，積層方向の各層の原子層間距離 d_{111} を示す．番号 0 が Ag/Al 界面，負の番号が Ag 領域，正の番号が Al 領域である．原子層間距離は， Ag/Al 界面において最小となる． Ag 側では， Ag/Al 界面から 1 原子層離れた時点でほぼ Ag バルク材の値に等しくなる．一方， Al 側では， Ag/Al 界面から離れるとともに Al バルク材の値に近づくものの， $n = 6$ においても差がある．これは， Ag よりも Al の方が弾性係数が小さく，変形しやすいためである．バルク材との原子層間距離の差は Ag/Al 界面において最も大きく， $\text{Ag}^n\text{-Al}^n$ は Ag/Al 界面においてその原子構造が最も大きく変化する．したがって， Ag/Al 界面における原子構造の変化が $\text{Ag}^n\text{-Al}^n$ の弾性係数に支配的な影響を及ぼしていると考えられる．図 4.8 は， Ag/Al 界面における原子層間距離 $d_{111}^{\text{inter}} (= d_{111}^{(0)})$ と積層周期 Λ の関

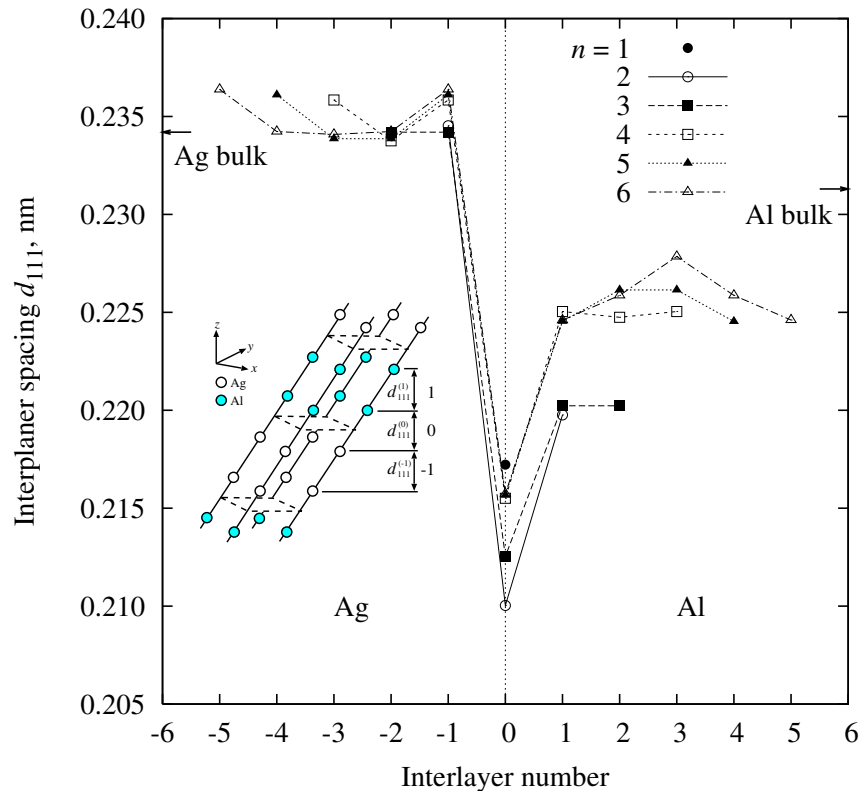
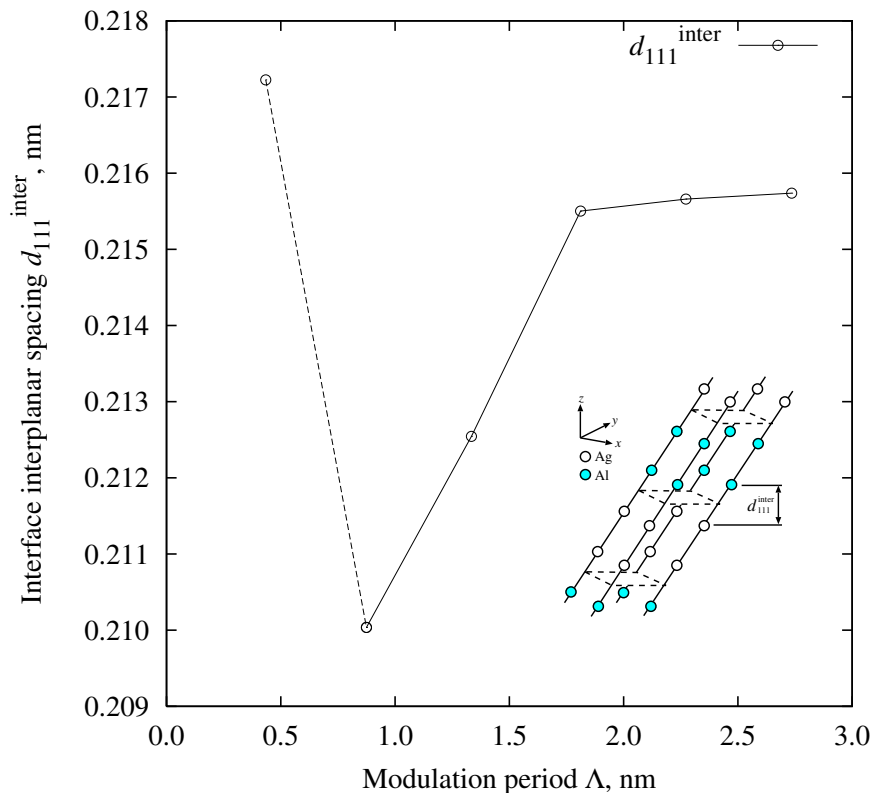
Fig. 4.7 Interplanar spacing of $\text{Ag}^n\text{-Al}^n$ multilayers.

Fig. 4.8 Relationship between interface interplanar spacing and modulation period of Ag-Al multilayer.

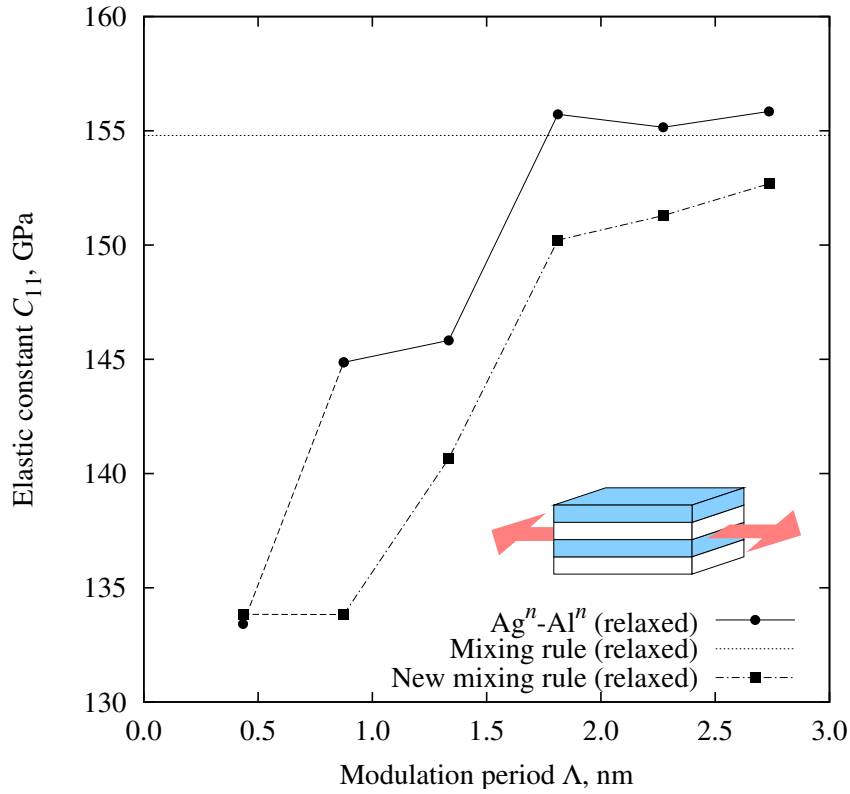


Fig. 4.9 Relationship between elastic constant C_{11} and modulation period of relaxed Ag-Al multilayer.

係を示す． d_{111}^{inter} は，積層周期の増加に伴い増加する．一般に，材料がある方向に伸びるとその方向の弾性係数は小さくなり，縮むと大きくなる⁽¹⁷⁾． C_{44}^r と d_{111}^{inter} の間にもこの相関関係が成り立ち，積層周期の増加に伴う C_{44}^r の減少は， d_{111}^{inter} の増加により説明できる．

図 4.9 および 4.10 は， Ag^n-Al^n の弾性係数 C_{11} および C_{33} と積層周期 Λ の関係を示す．積層周期の増加に伴い， C_{11}^r は増加， C_{33}^r は減少する． C_{33} は積層方向の変形に対応する弾性係数であり，積層周期の増加に伴う C_{33}^r の減少は， C_{44}^r と同様に， d_{111}^{inter} の増加から説明できる．図 4.11 は，界面に平行な方向 (x 方向) のセルサイズ L_x と積層周期 Λ の関係を示す． L_x は C_{11} に対応する方向の構造パラメータであり，積層周期の増加に伴い減少する． C_{11}^r と L_x の間にも前述の相関関係が成り立ち，積層周期の増加に伴う C_{11}^r の増加は， L_x の減少により説明できる． $C_{11}^{r,nm}$ および $C_{33}^{r,nm}$ は， C_{11}^r および C_{33}^r にほぼ一致しており，少なくとも積層周期の増加に伴う変化の傾向は一致している．この結果は，Ag/Al 人工格子の弾性係数の変化は主に原子構造の変化によりもたらされているという結論を支持している．

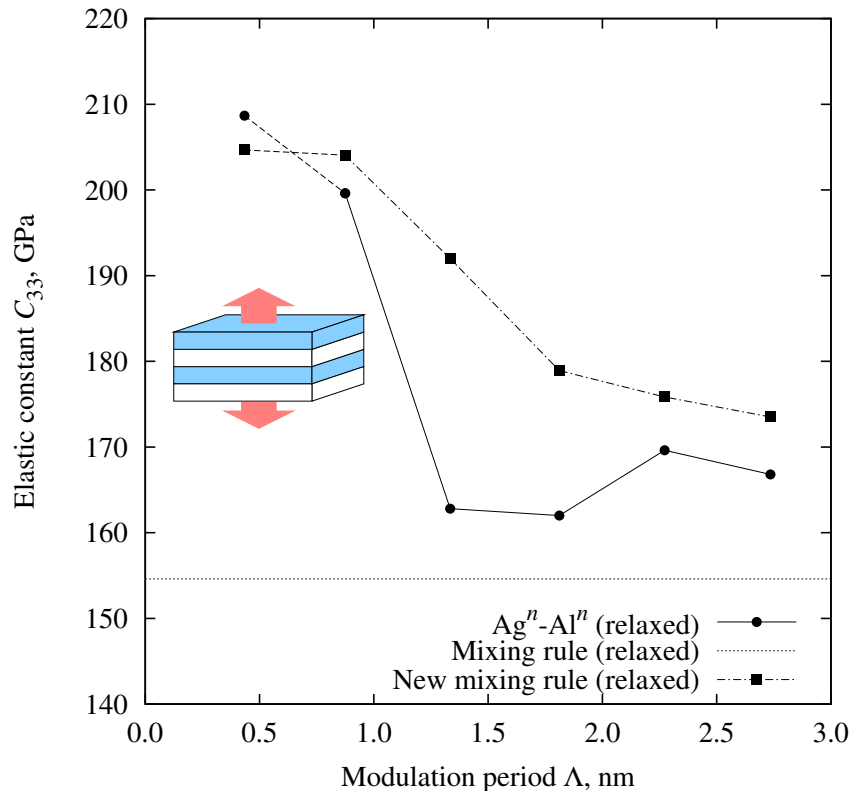


Fig. 4.10 Relationship between elastic constant C_{33} and modulation period of relaxed Ag-Al multilayer.

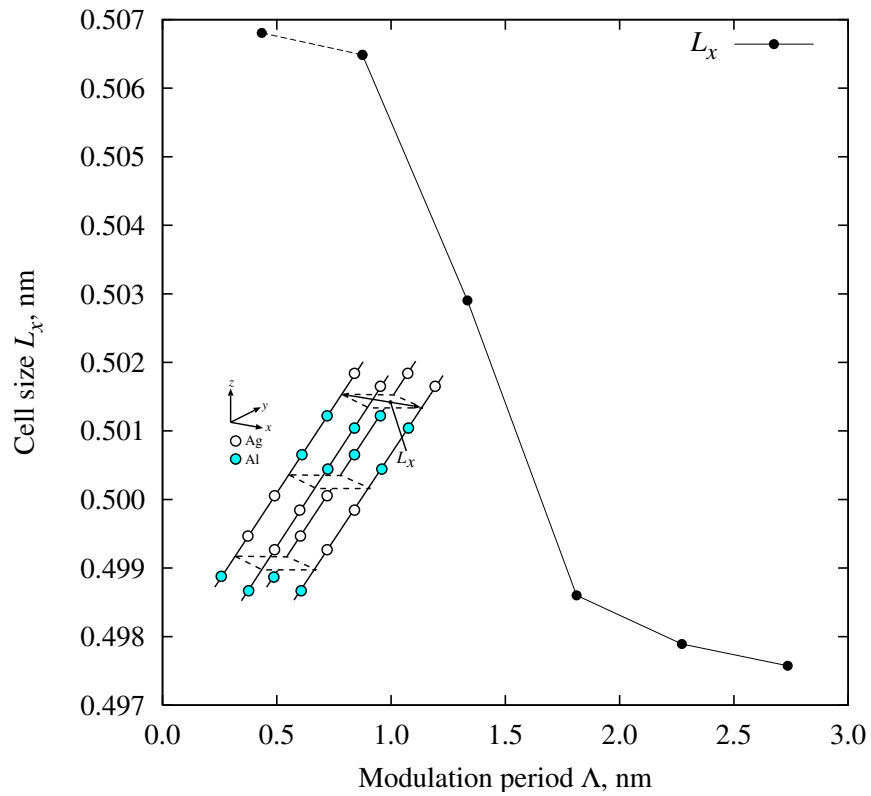


Fig. 4.11 Relationship between cell size, L_x , and modulation period of Ag-Al multilayer.

4.3 Ag/Al人工格子の引張変形解析

4.3.1 解析方法

解析モデルは、4.2.1 項と同様である。

第一原理解析条件は、カットオフエネルギーおよび k 点以外は 4.2.1 項と同様である。カットオフエネルギーは、 $\text{Ag}^n\text{-Al}^n$ では 816 eV、Ag 単結晶では 653 eV、Al 単結晶では 490 eV とする。 k 点は、 $\text{Ag}^n\text{-Al}^n$ では $n = 1$ から順に $14 \times 14 \times 7$ 、 $14 \times 14 \times 4$ 、 $14 \times 14 \times 3$ 、 $14 \times 14 \times 2$ 、 $14 \times 14 \times 1$ 、 $14 \times 14 \times 1$ とし、Ag 単結晶では $14 \times 14 \times 14$ 、Al 単結晶では $12 \times 12 \times 12$ とする。

まず、無負荷状態における安定構造を求める。原子構造の緩和および x 、 y 、 z 方向のセルサイズの調整を行い、原子に働く力を 0.8 pN 以下に、応力を 0 GPa ($\sigma_{ij} < 1$ MPa) に制御する。この状態を基準として、 z 軸方向 ([111] 方向) に微小引張ひずみ $\Delta\epsilon_{zz}$ を加え、引張変形下における安定構造を求める。この際、原子構造の緩和および x 、 y 方向のセルサイズの調整を行い、原子に働く力を 0.8 pN 以下に、 x 、 y 方向の垂直応力を 0 GPa ($\sigma_{ii} < 1$ MPa; $ii \neq zz$) に制御する。なお、原子構造の対称性から、せん断応力成分は現れない。この微小ひずみ負荷/構造緩和を繰り返し、引張変形解析を行う。

4.3.2 結果及び考察

図 4.12 は、 $\text{Ag}^n\text{-Al}^n$ の [111] 方向引張に対する応力 - ひずみ線図を示す。比較のため、Ag バルクおよび Al バルクの結果も合わせて示す。第一原理計算による Al バルクの [111] 方向引張解析は、すでに行われたことがあり⁽¹⁸⁾、本解析における引張理想強度はその結果 (11.0 GPa) と良く一致している。表 4.1 は、 $\text{Ag}^n\text{-Al}^n$ 、Ag バルク、Al バルクの理想引張強度および引張破断ひずみを示す。積層周期の増加に伴い、理想引張強度および引張破断ひずみは、それぞれ約 11 GPa および約 0.17 に収束している。これは、積層周期の増加に伴い、Ag/Al 界面の影響が小さくなるためである。

図 4.13 は、[111] 方向引張変形に伴う電子密度分布の変化を示す。Ag/Al 界面の Ag 原子層および Al 原子層の中間層を番号 0 とし、Ag 領域の層を負の番号、Al 領域の層を正の番号で表記する。なお、 $\text{Ag}^n\text{-Al}^n$ の構造より、 $\text{Ag}^3\text{-Al}^3$ では中間層 1 と 2、-1 と -2、 $\text{Ag}^4\text{-Al}^4$ では中間層 1 と 3、-1 と -3、 $\text{Ag}^5\text{-Al}^5$ では中間層 1 と 4、2 と 3、-1 と -4、-2 と -3、 $\text{Ag}^6\text{-Al}^6$ では中間層 1 と 5、2 と 4、-1 と -5、-2 と -4 は等価となる。いずれの $\text{Ag}^n\text{-Al}^n$ においても、引張変形に伴い各層の電子密度が減少しているが、中間層 1 においてその減少の度合いが最も大きく (図中矢印)、最終的にこの層において破断している。すなわち、Ag/Al 界面から Al 側へ 1 層分離した場所に位置する Al-Al 間の電子密度が弱まり、そこが破断して

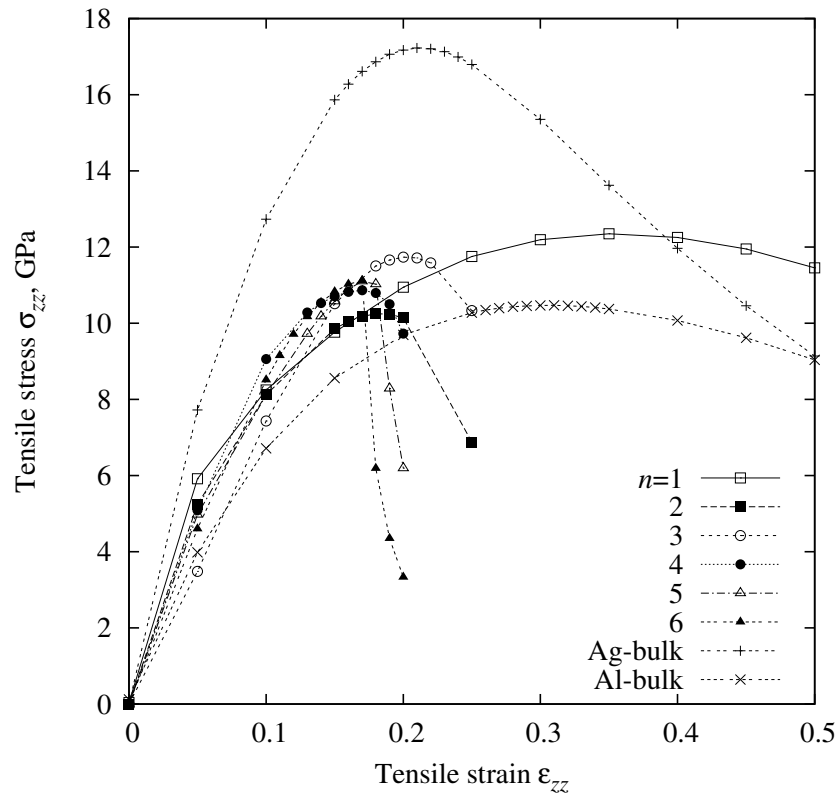


Fig. 4.12 Relationship between tensile stress, σ_{zz} , and the strain, ε_{zz} , of $\text{Ag}^n\text{-Al}^n$ multilayers, Ag bulk and Al bulk.

Table 4.1 Ideal strength and fracture strain of $\text{Ag}^n\text{-Al}^n$ multilayers, Ag bulk and Al bulk in $[111]$ tension.

| | $n = 1$ | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | Ag bulk | Al bulk |
|----------------------|---------|------|------|------|------|------|---------|---------|
| Ideal strength (GPa) | 12.4 | 10.3 | 11.7 | 10.9 | 11.0 | 11.1 | 17.2 | 10.5 |
| Fracture strain | 0.35 | 0.18 | 0.20 | 0.17 | 0.18 | 0.17 | 0.21 | 0.31 |

不安定変形を生じる．

局所引張ひずみ ε_{zz}^l を，中間層 m の上下に位置する原子層 $m+$ および $m-$ 間の距離の $[111]$ 方向への伸び率と定義する．無負荷状態における原子層 $m+$ および $m-$ 間の距離を l_0^l とし，その $[111]$ 方向への伸びを λ^l とすると，局所引張ひずみは， $\varepsilon_{zz}^l = \lambda^l / l_0^l$ と求められる．図 4.14 は，局所引張ひずみと引張ひずみの関係を示す．図中の横破線は Al バルクの引張破断ひずみであり，縦点線は $\text{Ag}^n\text{-Al}^n$ の引張破断ひずみである．局所引張ひずみは層によって異なり，変形が不均一であることが分かる．いずれの $\text{Ag}^n\text{-Al}^n$ においても，中間層 1 において局所引張ひずみが最も大きく，これは電子密度の弱まりの度合いが最も大きい層と一致している．すなわち， $[111]$ 方向引張下において，この層は他の層に

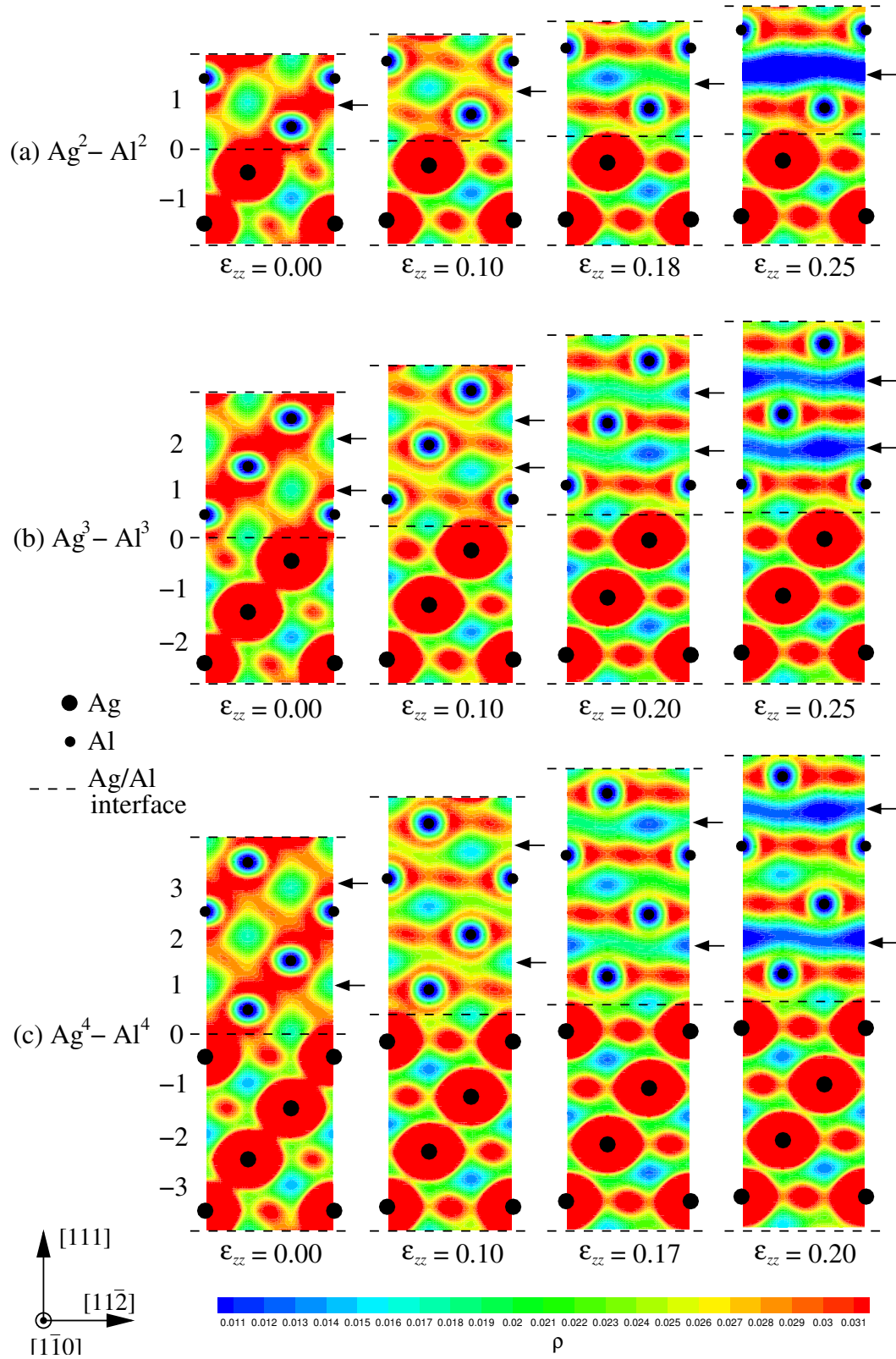


Fig. 4.13 Change in charge density of $\text{Ag}^n\text{-Al}^n$ multilayers during tension in $[111]$ direction.

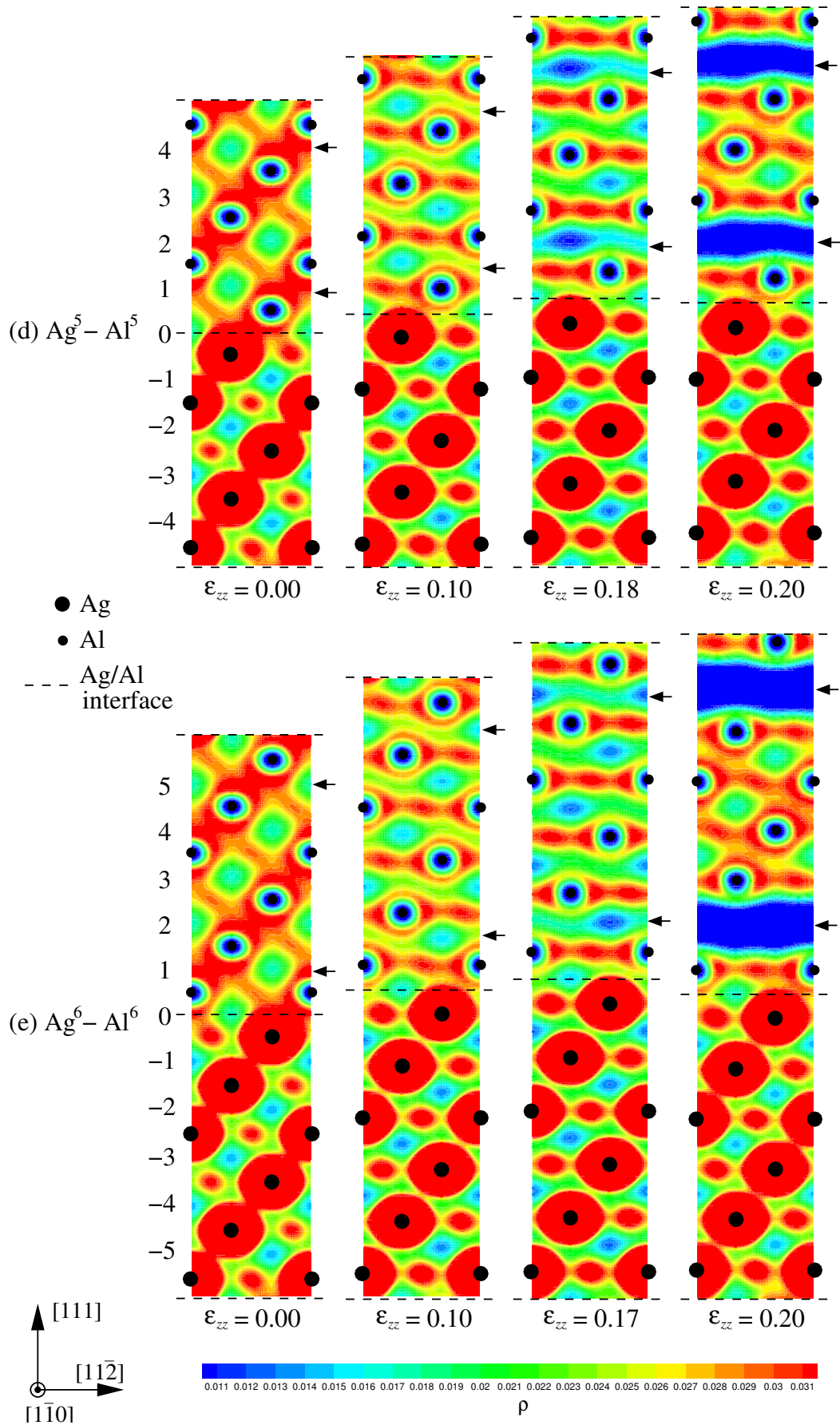


Fig. 4.13 Change in charge density of $\text{Ag}^n\text{-Al}^n$ multilayers during tension in $[111]$ direction (continued).

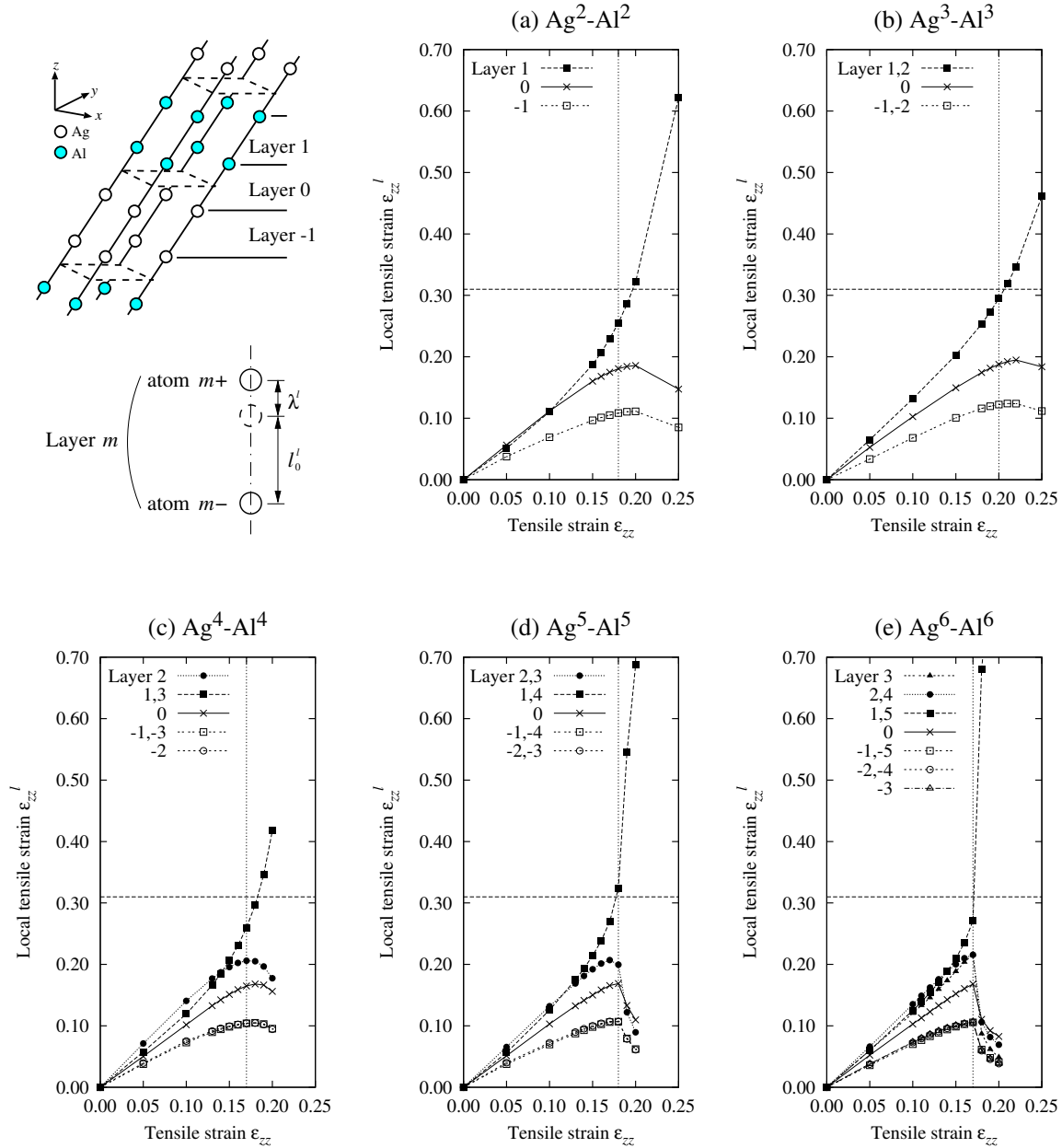


Fig. 4.14 Relationships between local tensile strain, $\varepsilon_{zz}^l = \lambda^l/l_0^l$, and tensile strain, ε_{zz} , of $\text{Ag}^n\text{-Al}^n$ multilayers.

比べて大きく変形するため、この層が先に破断に到る。また、中間層1の局所引張ひずみと横破線の交点は、縦点線の近くに位置している。これは、中間層1の局所引張ひずみがAlバルクの引張破断ひずみに達する際の引張ひずみが、 $\text{Ag}^n\text{-Al}^n$ の引張破断ひずみに近いことを意味している。以上より、 $\text{Ag}^n\text{-Al}^n$ の $[111]$ 方向引張下における不安定変形は、Ag/Al界面からAl側へ1層分離れた場所に位置するAl-Al間に変形が集中し、その局所引張ひずみがAlバルクの引張破断ひずみに達することにより起こる。

4.4 Ag/Al人工格子のせん断変形解析

4.4.1 解析方法

解析モデルおよび第一原理解析条件は，引張変形解析 (4.3.1) と同様である．

まず，無負荷状態における安定構造を求める．原子構造の緩和および x, y, z 方向のセルサイズの調整を行い，原子に働く力を 0.8 pN 以下に，応力を 0 GPa ($\sigma_{ij} < 1$ MPa) に制御する．この状態を基準として， zx 方向 (部分転位方向， $[11\bar{2}]$ 方向) に微小せん断ひずみ $\Delta\gamma_{zx}$ を加え，せん断変形下における安定構造を求める．この際，原子構造の緩和および x, y, z 方向のセルサイズの調整を行い，原子に働く力を 0.8 pN 以下に， x, y, z 方向の垂直応力を 0 GPa ($\sigma_{ii} < 100$ MPa) に制御する．なお，原子構造の対称性から， zx 方向以外のせん断応力成分は現れない．この微小ひずみ負荷/構造緩和を繰り返し，せん断変形解析を行う．

4.4.2 結果および考察

図 4.15 は， $\text{Ag}^n\text{-Al}^n$ の $[11\bar{2}]$ 方向せん断に対する応力 - ひずみ線図を示す．比較のため，Ag バルクおよび Al バルクの結果も合わせて示す．なお，Ag バルクおよび Al バルクの理想せん断強度は，尾形らによる第一原理解析結果 (Ag: 1.65 GPa, Al: 2.84 GPa)⁽¹⁹⁾ と良く一致している．表 4.2 は， $\text{Ag}^n\text{-Al}^n$ ，Ag バルク，Al バルクの理想せん断強度および臨界せん断ひずみを示す．

図 4.16 は， $[11\bar{2}]$ 方向せん断変形に伴う電子密度分布の変化を示す．いずれの $\text{Ag}^n\text{-Al}^n$ においても，せん断変形に伴い中間層-1 の電子密度が減少しており (図中矢印)，最終的にこの層において破断している．すなわち，Ag/Al 界面から Ag 側へ 1 層分離れた場所に位置する Ag-Ag 間の電子密度が弱まり，そこが破断して不安定変形を生じる．

局所せん断ひずみ γ_{zx}^l を，中間層 m の下側に位置する原子層 $m-$ を基準として，上側に位置する原子層 $m+$ の $[11\bar{2}]$ 方向へのずれ角と定義する．図 4.17 は，局所せん断ひずみとせん断ひずみの関係を示す．図中の横破線は Ag バルクのせん断破断ひずみであり，縦点線は $\text{Ag}^n\text{-Al}^n$ のせん断破断ひずみである．局所せん断ひずみは層によって異なり，変形が不均一であることが分かる．いずれの $\text{Ag}^n\text{-Al}^n$ においても，中間層-1 において局所せん断ひずみが最も大きく，これは電子密度が弱まる層と一致している．すなわち， $[11\bar{2}]$ 方向せん断下において，この層は他の層に比べて大きく変形するため，この層が先に破断に到る．また，中間層-1 の局所せん断ひずみと横破線の交点は，縦点線の近くに位置している．これは，中間層-1 の局所せん断ひずみが Ag バルクのせん断破断ひずみに達する際のせん断ひずみが， $\text{Ag}^n\text{-Al}^n$ のせん断破断ひずみに近いことを意味している．以上よ

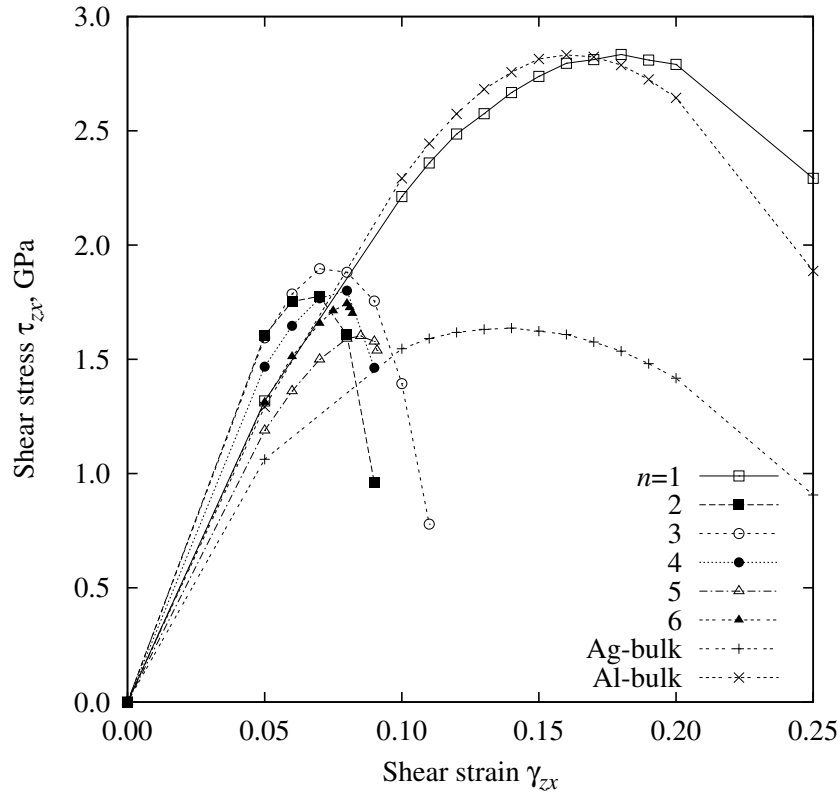
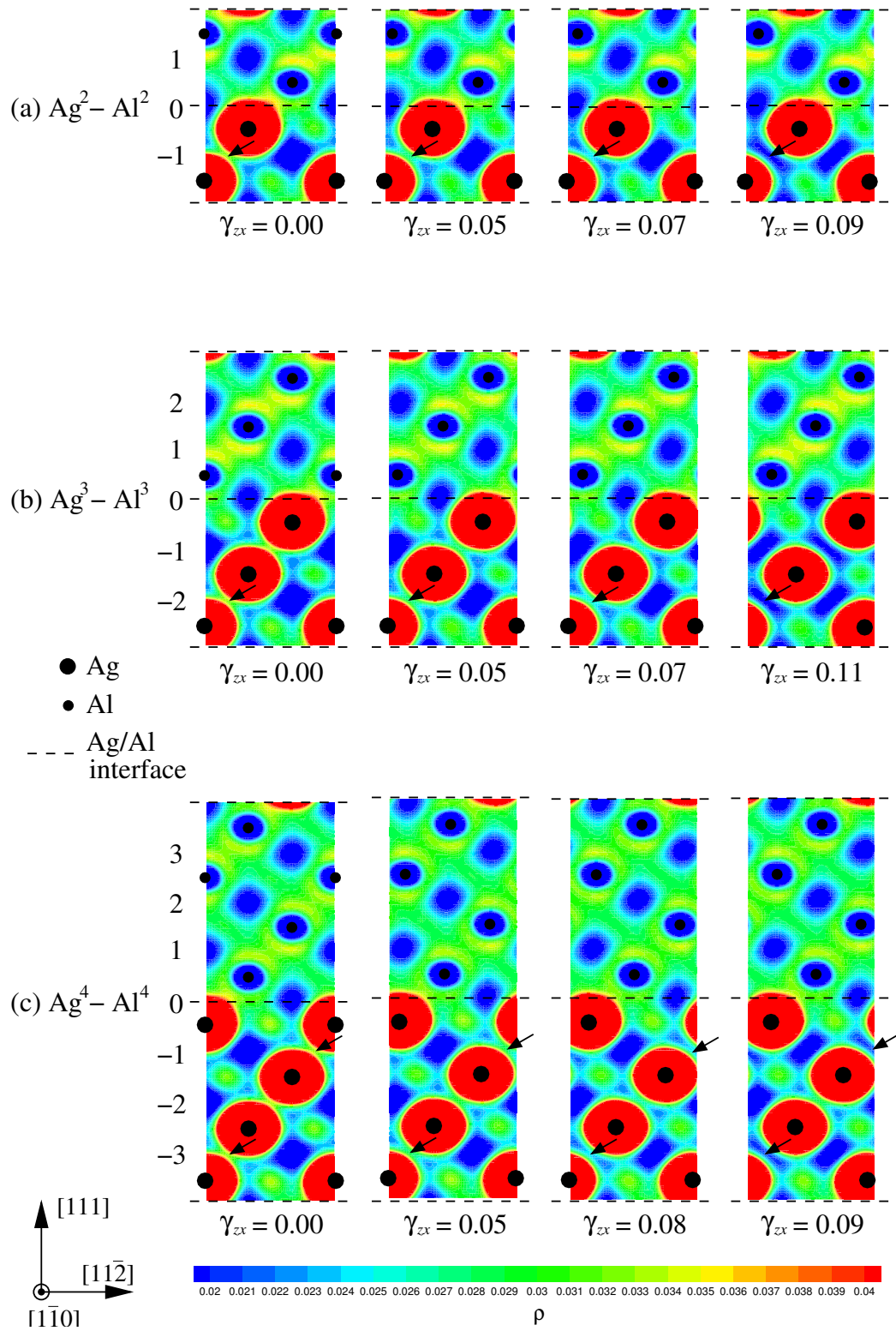


Fig. 4.15 Relationship between shear stress, τ_{zx} , and the strain, γ_{zx} , of $\text{Ag}^n\text{-Al}^n$ multilayers, Ag bulk and Al bulk.

Table 4.2 Ideal strength and fracture strain of $\text{Ag}^n\text{-Al}^n$ multilayers, Ag bulk and Al bulk in $[11\bar{2}]$ shear.

| | $n = 1$ | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | Ag bulk | Al bulk |
|----------------------|---------|------|------|------|-------|------|---------|---------|
| Ideal strength (GPa) | 2.83 | 1.78 | 1.90 | 1.80 | 1.60 | 1.74 | 1.64 | 2.83 |
| Fracture strain | 0.18 | 0.07 | 0.07 | 0.08 | 0.085 | 0.08 | 0.14 | 0.16 |

り， $\text{Ag}^n\text{-Al}^n$ の $[11\bar{2}]$ 方向せん断下における不安定変形は，Ag/Al 界面から Ag 側へ 1 層分離した場所に位置する Ag-Ag 間に変形が集中し，その局所せん断ひずみが Ag バルクのせん断破断ひずみに達することにより起こる．

Fig. 4.16 Change in charge density of $\text{Ag}^n\text{-Al}^n$ multilayers during shear in $[11\bar{2}]$ direction.

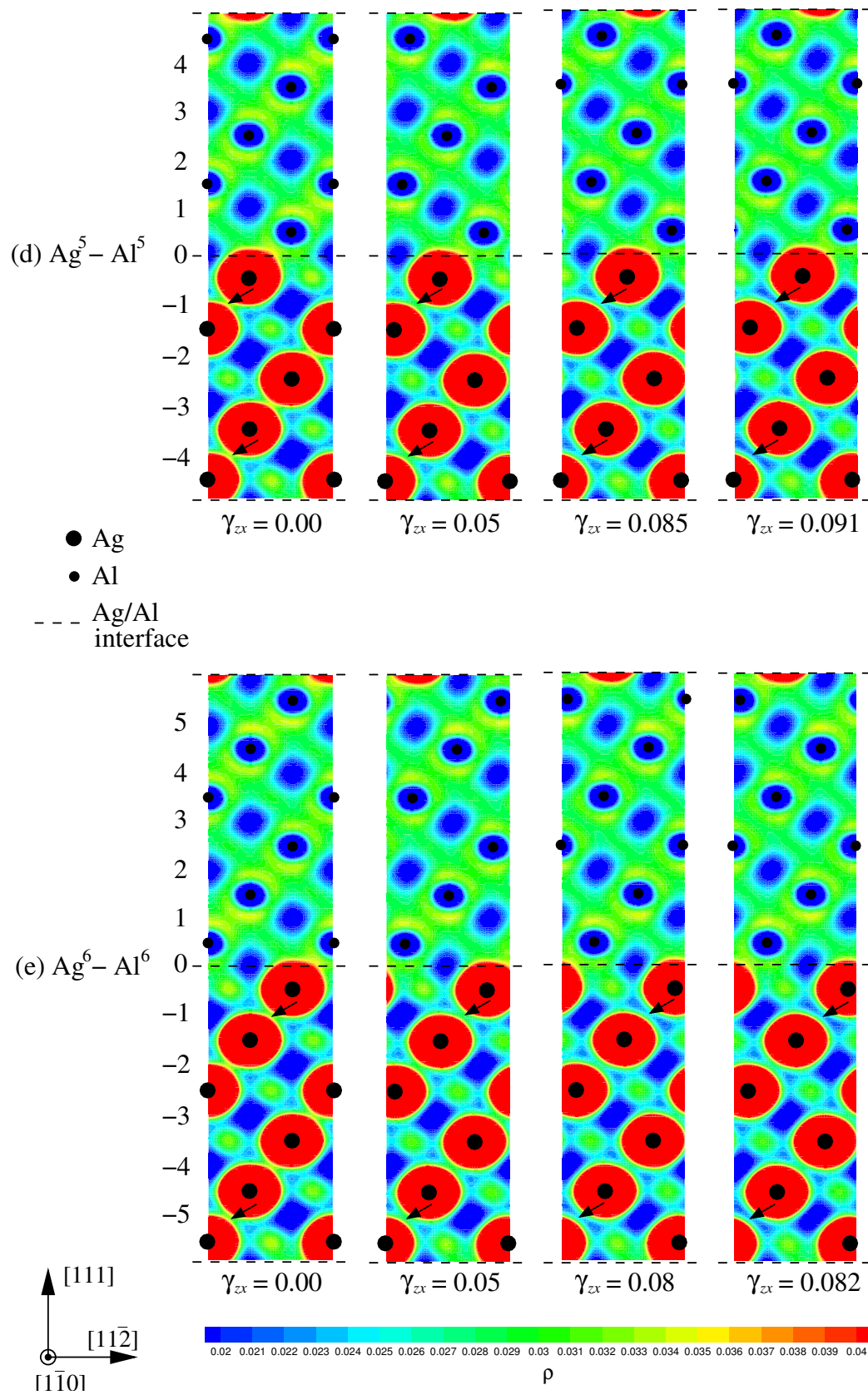


Fig. 4.16 Change in charge density of $\text{Ag}^n\text{-Al}^n$ multilayers during shear in $[11\bar{2}]$ direction (continued).

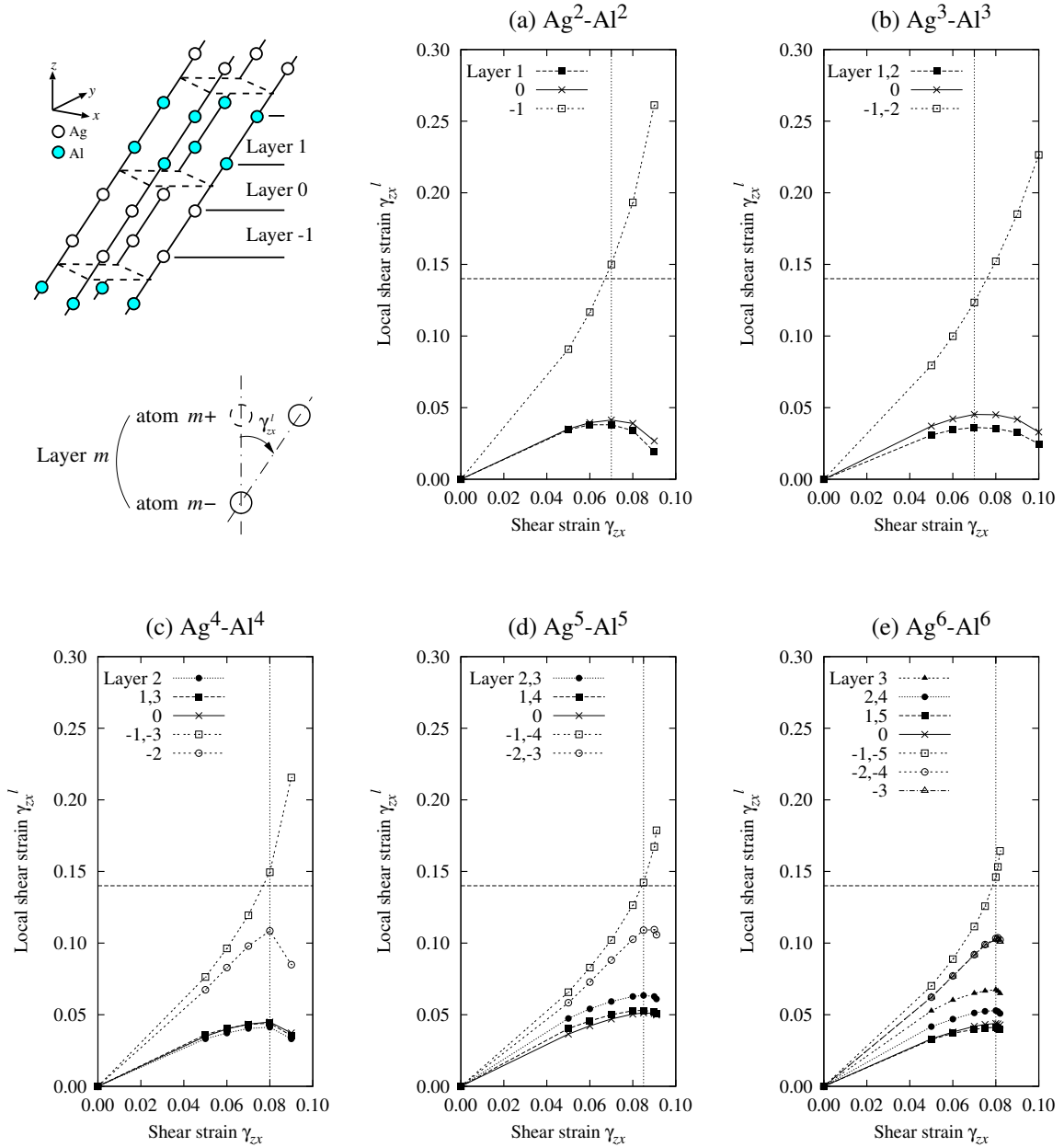


Fig. 4.17 Relationships between local shear strain, γ_{zx}^l , and shear strain, γ_{zx} , of Agⁿ-Alⁿ multilayers.

4.5 結言

Ag/Al 人工格子を対象として，第一原理計算により弾性係数を求め，弾性異常現象の原因について考察するとともに，引張およびせん断変形解析を行い，Ag/Al 人工格子における理想強度，臨界ひずみと局所変形について議論した．得られた結果を以下に要約して示す．

A. 弾性異常

Ag および Al の原子層数が等しく、その層数が 1 ～ 6 の 6 つの Ag/Al 人工格子の弾性係数を求め、弾性異常現象の原因を検討した。

- (1) Ag/Al 界面の形成により、Al 側から Ag 側へ電荷が移動し、Ag/Al 界面から 1 原子層程度の領域においては、その電子構造は Ag バルクおよび Al バルクの電子状態とは異なる。しかしながら、この電子構造の変化は、Ag/Al 人工格子の弾性係数にほとんど影響しない。
- (2) Ag/Al 人工格子を 1 原子層単位に分解し、各層の弾性係数を求め、それらを複合則に代入することにより Ag/Al 人工格子全体の弾性係数を算出する新複合則を定義した。新複合則は、Ag/Al 界面の形成による原子構造の変化のみを考慮し、電子構造の変化を考慮していないにも関わらず、その値は第一原理解析結果に良く一致した。これは、Ag/Al 人工格子の弾性係数に影響を及ぼすのは、主に原子構造の変化であることを示している。
- (3) 1, 2 より、Ag/Al 人工格子の積層周期の変化に伴う弾性係数の変化 (弾性異常現象) は、Ag/Al 界面形成による電子構造の変化ではなく、原子構造の変化に起因している。

B. [111] 方向引張変形解析

Ag および Al の原子層数が等しく、その層数が 1 ～ 6 の 6 つの Ag/Al 人工格子の [111] 方向引張変形解析を行った。

- (1) 理想引張強度は、層数が少ない順に、12.4, 10.3, 11.7, 10.9, 11.0, 11.1 GPa であり、引張破断ひずみは、0.35, 0.18, 0.20, 0.17, 0.18, 0.17 である。
- (2) 引張変形に伴い、Ag/Al 界面から Al 側へ 1 層分離れた場所に位置する Al-Al 間の電子密度が弱まり、そこに変形が集中して不安定変形に到る。

C. [11 $\bar{2}$] 方向せん断変形解析

Ag および Al の原子層数が等しく、その層数が 1 ～ 6 の 6 つの Ag/Al 人工格子の [11 $\bar{2}$] 方向せん断変形解析を行った。

- (1) 理想せん断強度は、層数が少ない順に、2.83, 1.78, 1.90, 1.80, 1.60, 1.74 GPa であり、臨界せん断ひずみは、0.18, 0.07, 0.07, 0.08, 0.085, 0.08 である。
- (2) せん断変形に伴い、Ag/Al 界面から Ag 側へ 1 層分離れた場所に位置する Ag-Ag 間の電子密度が弱まり、そこに変形が集中して不安定変形に到る。

参考文献

- (1) 権田俊一, 人工格子の基礎, シーエムシー出版, (1985).
- (2) 山本良一, 多層薄膜と材料開発, シーエムシー出版, (1986).
- (3) 藤森啓安, 新庄輝也, 山本良一, 前川禎通, 松井正顕, 金属人工格子, アグネ技術センター, (1995).
- (4) I. K. Schuller, A. Fartash, and M. Grimsditch, Elastic anomalies in superlattices, *MRS.Bulletin*, **15** (1990), 33.
- (5) A. F. Jankowski, Metallic multilayers at the nanoscale, *Nano.Mater.*, **6** (1995), 179.
- (6) 新庄輝也, 中山則昭, 金属人工格子のエピタキシーと格子歪み, 表面科学, **21** (2000), 332.
- (7) C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics Seventh Edition*, John Wiley & Sons, (1995).
- (8) N. Troullier and J. L. Martins, Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, *Phys.Rev.B*, **43** (1991), 1993.
- (9) S. Goedecker, M. Teter, and J. Huetter, Separable dual-space Gaussian pseudopotentials, *Phys.Rev.B*, **54** (1996), 1703.
- (10) H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys.Rev.B*, **13** (1976), 5188.
- (11) X. Gonze *et al.*, First-principles computation of material properties: the ABINIT software project, *Comp.Mater.Sci.*, **25** (2002), 478.
- (12) X. Gonze *et al.*, A brief introduction to the ABINIT software package, *Z.Kristallogr.*, **220** (2005), 558.

- (13) D. R. Hamann *et al.*, Metric tensor formulation of strain in density-functional perturbation theory, *Phys.Rev.B*, **71** (2005), 035117.
- (14) X. Wu, D. Vanderbilt, and D. R. Hamann, Systematic treatment of displacements, strains, and electric fields in density-functional perturbation theory, *Phys.Rev.B*, **72** (2005), 035105.
- (15) M. Grimsditch, Effective elastic constants of superlattices, *Phys.Rev.B*, **31** (1985), 6818.
- (16) C. Kim *et al.*, Structural, elastic and transport-properties of Ag/Al multilayer thin-films prepared by ion-beam sputtering, *Surf.Coat.Technol.*, **49** (1991), 143.
- (17) A. F. Jankowski and T. Tsakalakos, The effect of strain on the elastic-constants of noble-metals, *J.Phys.F:Met.Phys.*, **15** (1985), 1279.
- (18) S. Ogata and H. Kitagawa, Ab initio tensile testing simulation of aluminum and aluminum nitride ceramics based on density functional theory, *Comp.Mater.Sci.*, **15** (1999), 435.
- (19) S. Ogata *et al.*, Ideal shear strain of metals and ceramics, *Phys.Rev.B*, **70** (2004), 104104.

第5章 炭素構造体における非線形局在モード

5.1 緒言

前章までは、平衡状態における静的な不均一性が構造体の力学特性に及ぼす影響について検討した。一方、破壊は、静的構造に不均一性がなくても、熱的なゆらぎによる動的な不均一性によって局所から生じる。すなわち、動的な不均一性が構造体の力学特性に及ぼす影響も検討する必要がある。

非線形局在モード (Intrinsic localized mode ; ILM)^(1,2) は、離散格子系の格子点数個の領域における振動の局在現象であり、系の離散性と非線形性が密接に作用することにより励起される。ILM は主に数理解析の分野で理想的な仮想モデルを対象として研究が行われてきており⁽³⁻⁸⁾、実材料中で ILM が励起されるか否かは不明である。しかしながら、材料の結晶構造を微視的に見ると、原子が周期的に配列した離散構造を有しており、原子間の相互作用は非線形性を有している。つまり、結晶材料は ILM の励起条件を満たしており、もしも材料中に ILM が励起されれば、そこを起点として破壊が生じる可能性がある。すなわち、振動の不均一性が局所的現象を支配することを意味している。これを明らかにするためには、原子シミュレーションによる振動解析が有効であり、計算可能な原子数や時間間隔を考慮すると、経験的ポテンシャルによる方法が適している。

本章では、構造体の局所破壊現象と動的不均一現象の関係を明らかにするため、グラフェンシート、ジグザグ型およびアームチェア型 CNT を対象として、経験的ポテンシャルを用いて振動解析を行い、局在振動という動的不均一現象として ILM が実材料において励起されるか否かを検討する。

5.2 グラフェンシートにおける非線形局在モードの励起

5.2.1 解析方法

解析は、図 5.1 に示すグラフェンシートを対象とする。グラフェンシートは、グラファイトから 1 原子層を抜き出したものであり、2 次元構造を有する。シミュレーションセル

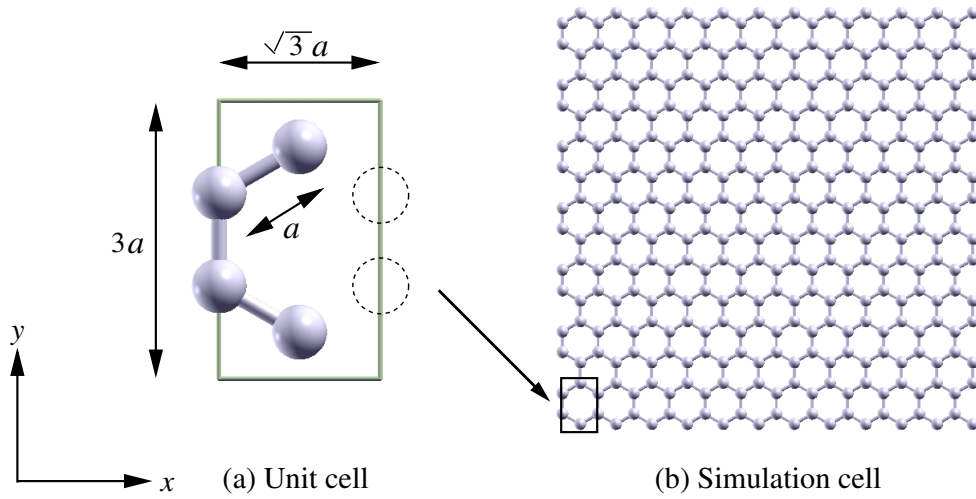


Fig. 5.1 Simulation model of a graphene sheet.

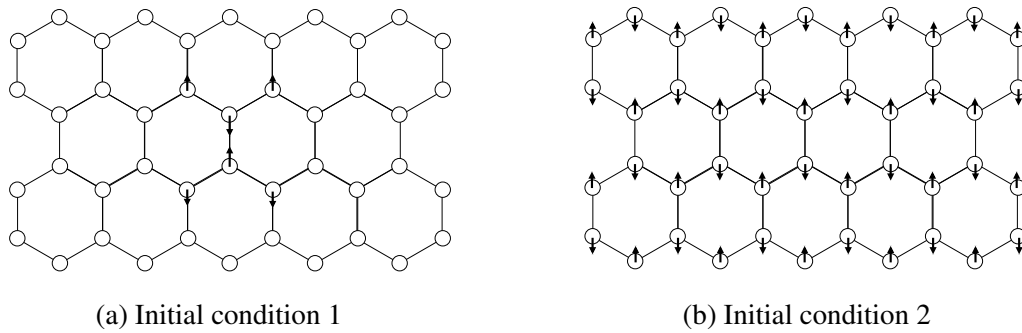


Fig. 5.2 Schematic illustration of initial condition to generate ILMs in the graphene sheet.

は，図 5.1(a) の単位セルを x 方向と y 方向にそれぞれ 12 個と 7 個並べた 336 個の原子より構成し，シミュレーションセルでは x, y 方向に周期境界条件を適用する．

グラフェンシートでは，系のハミルトニアンは原子間ポテンシャル Φ_{ijk} を用いて，

$$H = \sum_i^N \sum_{\alpha} \frac{(p_i^{\alpha})^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{k \neq i, j}^N \Phi_{ijk}(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) \quad \dots \dots \dots (5.1)$$

と表すことができる．ここで， N はシミュレーションセル内の炭素原子数， i, j, k は原子を識別する指標， α は x または y 座標， p_i^{α} は原子 i の α 方向の運動量， M は炭素原子の質量， r_{ij} は原子 i と j 間の距離， θ_{ijk} はボンド $i-j$ と $i-k$ が成す角である．本研究では，原子間ポテンシャルには Brenner ポテンシャル⁽⁹⁾を用いる．Brenner ポテンシャルは，経験的多体ポテンシャルであり，炭素構造体の物性を良く再現することから，その研究に広く用いられている⁽¹⁰⁾．Brenner は，このポテンシャルのパラメータを 2 組提案している．1 つは，原子間の結合距離を精度良く再現できるが，原子間力の計算に比較

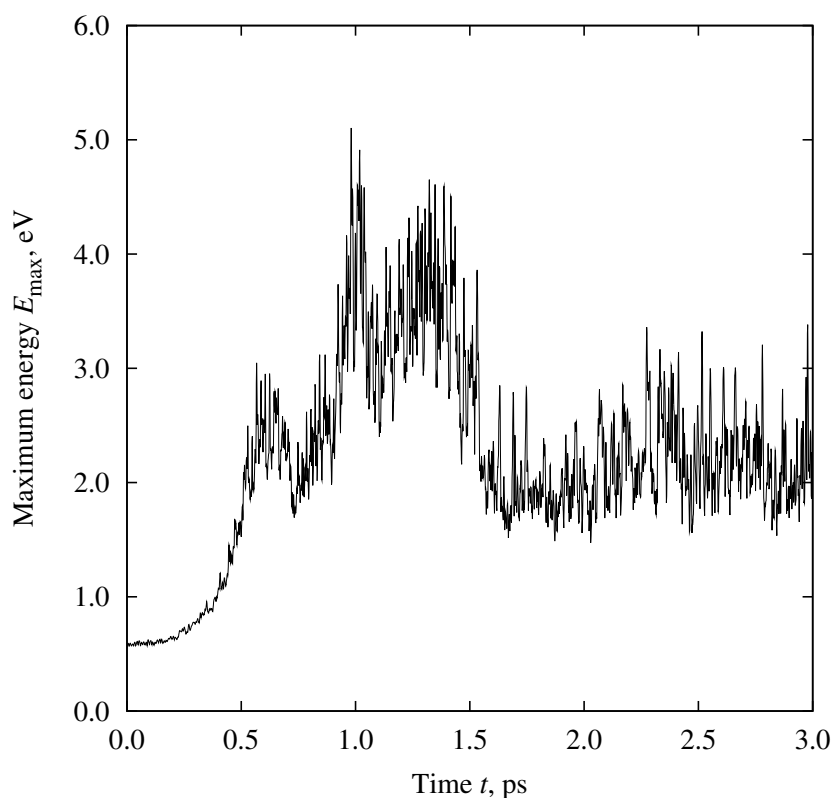


Fig. 5.3 Change in the maximum energy of atom in the graphene sheet.

的大きな誤差を生じるものである (セット 1) . もう 1 つは , 結合距離と力に誤差を生じるが , その誤差を数%程度に抑えられるものである (セット 2) . 本研究では , 分子動力学計算に適した後者のパラメータを用いる . なお , 格子定数 a は , 構造緩和により 0.1451 nm と求まり , 実験値の 0.142 nm⁽¹¹⁾ と良く一致している .

ILM を生成する初期条件は , 2 つの方法が知られている . 1 つは , 図 5.2(a) のように , 運動方程式の近似解に従う初期変位をいくつかの原子に与える方法である⁽¹²⁾ . もう 1 つは , 図 5.2(b) のように , 系全体に振幅一定の初期変位を与えると同時に , 微小な擾乱を有する初期運動量を与えることで , フォノンモードの変調不安定により ILM を生成する方法である⁽¹³⁾ . 本研究で対象とする系では , 近似解を導くことは容易ではないため , 後者の方法を用いる . 図 5.2(b) に示すように , 正負交互の初期変位 0.01 nm を y 方向に与える . 同時に , ボックスミュラー法により生成した正規乱数を利用して , 系の初期温度が 10 K となるように各原子に初期運動量をランダムに与える . 数値積分にはベルレ法⁽¹⁴⁾を用い , 時間ステップは 0.01 fs とする .

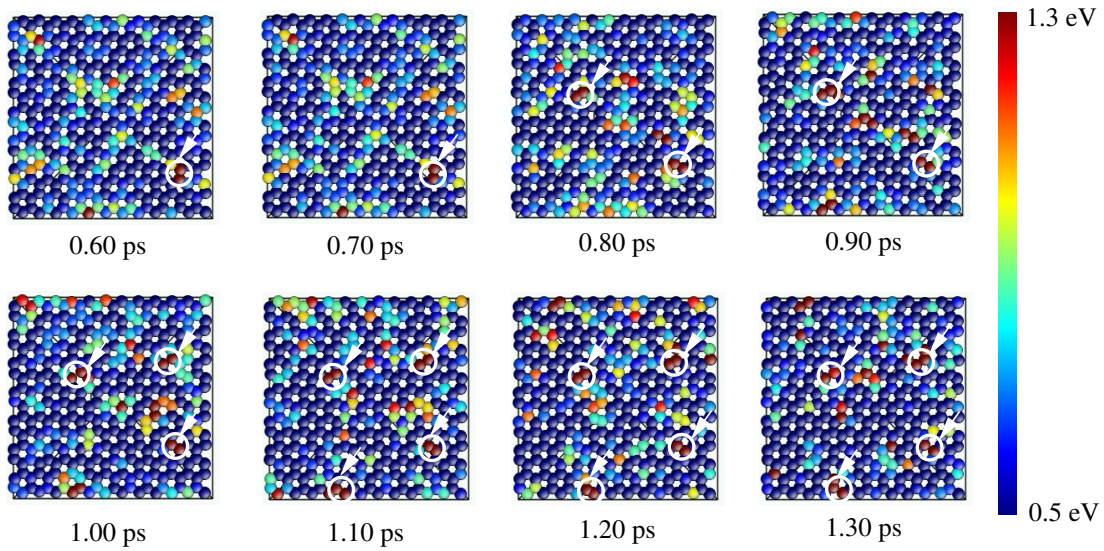


Fig. 5.4 Change in the total energy of atoms in the graphene sheet after the energy localization.

5.2.2 結果および考察

図 5.3 は、系において最も高いエネルギーを有する原子の全エネルギー $E_{\max} = \max(E_i)$ の時間変化を示す。ここで、 E_i は原子 i の全エネルギーである。 E_{\max} は急激に上昇した後、0.60~1.30 ps に高い状態を維持している。これは、エネルギーが局在化していることを意味し、ILM が励起されている可能性を示している。

図 5.4 は、高エネルギー状態間 (0.60~1.30 ps) における各原子の全エネルギーの時間変化を示す。矢印で示す原子は高エネルギー状態を維持している。すなわち、長時間にわたり原子スケールでのエネルギー局在が生じている。局在領域は原子 2 個分であり、これは格子点数個の領域における局在振動という ILM の特徴に一致する。いずれの局在領域も移動することなくその場に静止しており、静止型 ILM の励起を示唆している。

図 5.5 は、各原子の振動モードを抽出する手順を示す。時間 $t \sim t + \delta t$ における原子 i の速度ベクトル $\mathbf{v}_i(t)$ の軌跡を (図 5.5(a)) 原点を通る直線 A により折り返し、その速度ベクトルを $\mathbf{v}'_i(t)$ とする (図 5.5(b))。そして、ベクトル \mathbf{V}_i を時間間隔 δt における $\mathbf{v}'_i(t)$ の時間平均として、

$$\mathbf{V}_i = \frac{\int_t^{t+\delta t} \mathbf{v}'_i(t) dt}{\delta t} \dots\dots\dots (5.2)$$

と定義する。 \mathbf{V}_i は時間間隔 δt における原子 i の振動モードを表し、そのノルムは原子がある方向により速く振動するとより大きくなる。直線 A は、 \mathbf{V}_i のノルムが最大となるように決定する。図 5.6 は、 \mathbf{V}_i のノルムが系における最大値の 75% 以上であるものを 0.10 ps 毎に示す。いくつかの位置において隣り合う 2 つの原子が互いに向かい合う振動モー

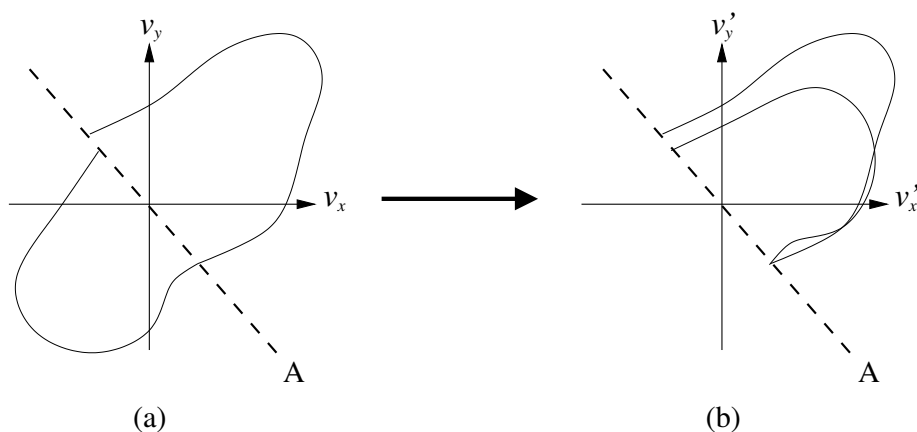


Fig. 5.5 Schematic illustration of the velocity space of atom i for explaining the extraction procedure of the vibration mode of atom i , \mathbf{V}_i .

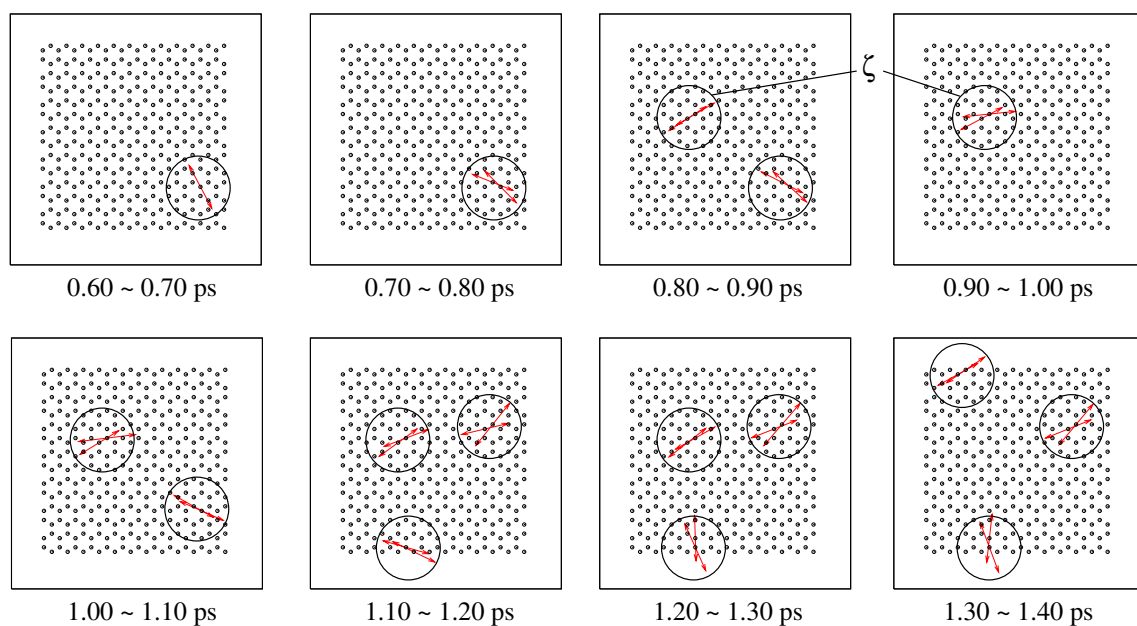


Fig. 5.6 Vibration mode of atoms in the graphene sheet. \mathbf{V}_i with large norms (larger than 75 % of its maximum) are indicated by arrows in the figure.

ドを形成しており、これらの位置は図 5.4 のエネルギー局在領域の位置に良く一致している．逆位相（光学モード）の振動も ILM の特徴の 1 つである．

図 5.7 は、図 5.6 の円 ζ 内の 2 つの原子 A, B の変位の時間発展を示す．0.80 ps までは原子は初期モードで振動しており、その振幅は次第に大きくなる．0.80~1.30 ps において振幅が大きい状態が続き、1.30 ps 以降、振動は不規則となる．図 5.8 は、局在振動の励起前 ($t < 0.80$ ps), 励起時 (0.80 ps $< t < 1.30$ ps), 崩壊後 ($t > 1.30$ ps) における原子 A の周波数スペクトルを示す．図中の破線で示した ω_{\max} については後述する．

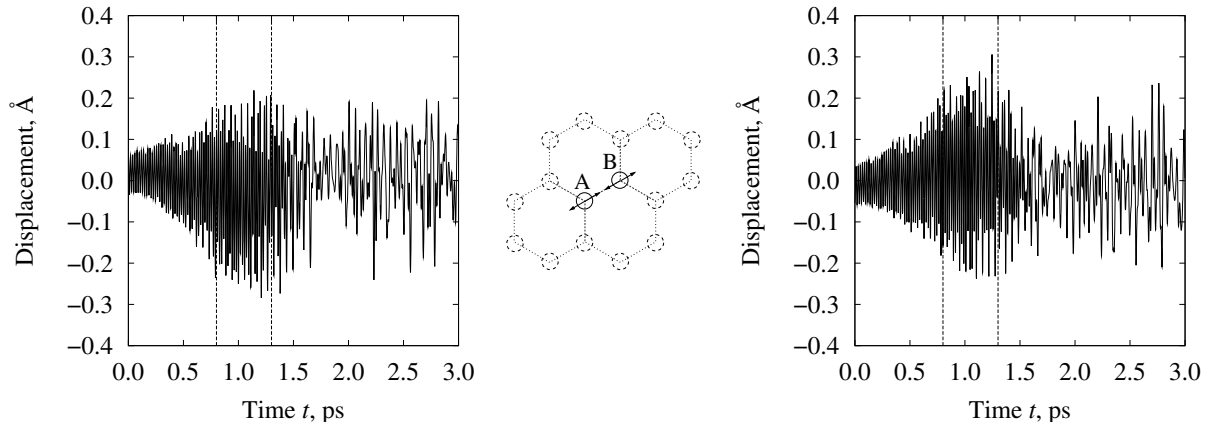


Fig. 5.7 Temporal evolution of the energy localized area in the graphene sheet.

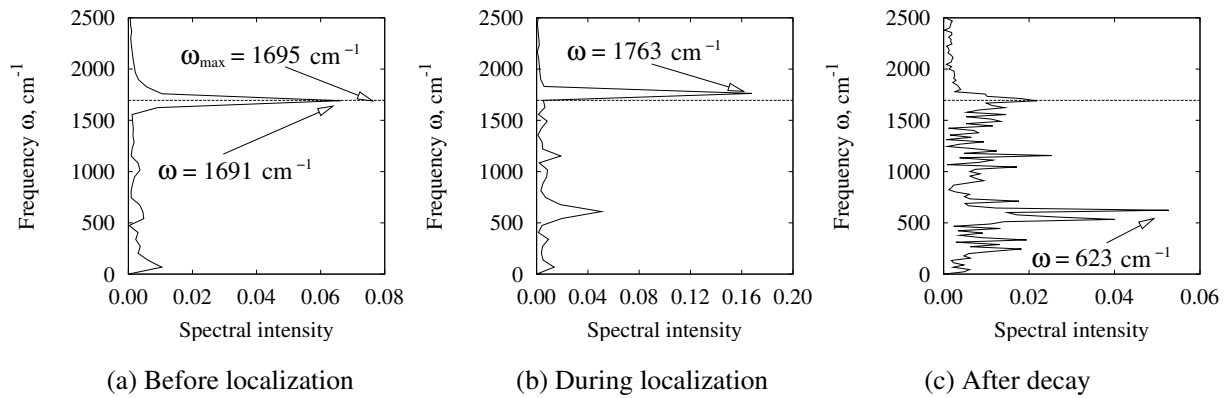


Fig. 5.8 Power spectrum distribution before, during and after the localized vibration in the graphene sheet.

ILM の特徴の 1 つはその周波数である．ILM の周波数は，フォノン分散の上限周波数 ω_{\max} よりも高くなることが知られている．そこで，観察された局在振動の周波数（図 5.8）と，グラフェンシートのフォノン分散の上限周波数を比較することにより，その局在振動が ILM であるか否かを検討する．フォノン分散は，以下に示す力学的マトリクス D を対角化することにより求められる．

$$D(\mathbf{k}) = \sum_{l'} \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} K_{li\alpha}^{l'j\beta} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_{l'} - \mathbf{R}_{li})] \dots\dots\dots (5.3)$$

ここで， l と l' は単位セルを識別する指標， i と j は単位セル内の原子を識別する指標， α は x または y 座標， \mathbf{R}_{li} は単位セル l 内の原子 i の空間座標， \mathbf{k} は波数ベクトルである．力定数 $K_{li\alpha}^{l'j\beta}$ は，ポテンシャルエネルギー P の 2 階微分として，

$$K_{li\alpha}^{l'j\beta} = \frac{\partial^2 P}{\partial r_{li\alpha} \partial r_{l'j\beta}} \dots\dots\dots (5.4)$$

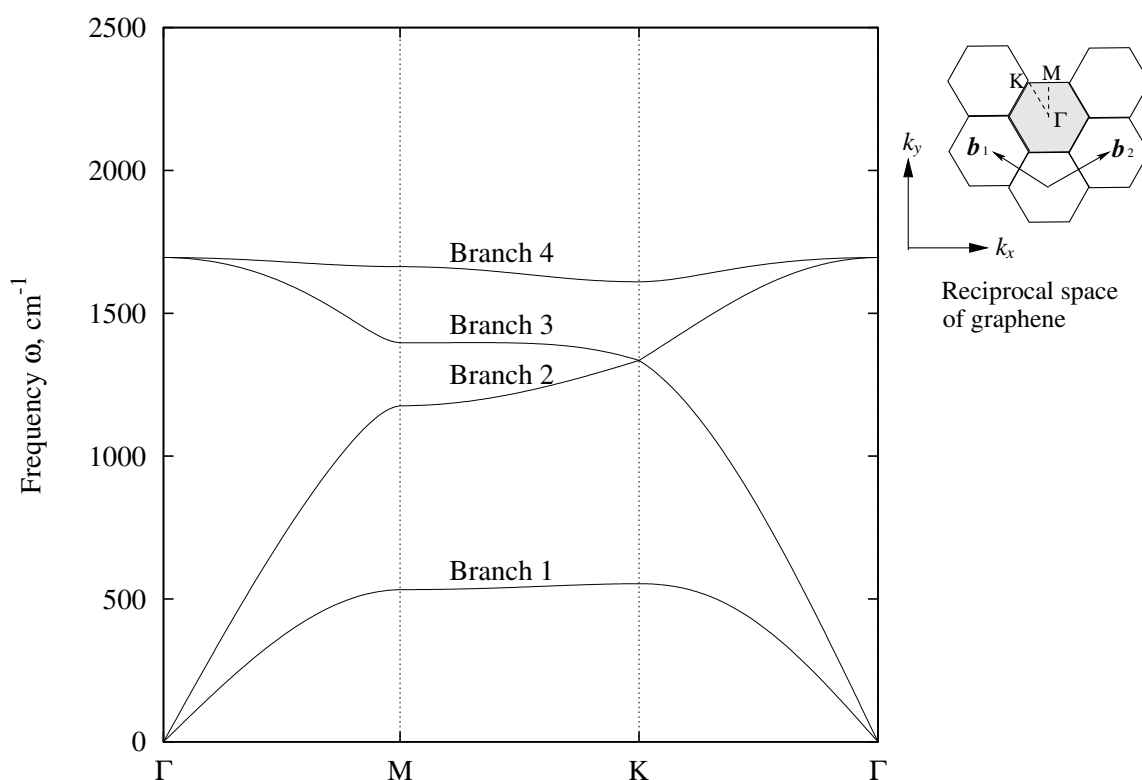


Fig. 5.9 Phonon dispersion curves of a graphene sheet.

と定義される．図 5.9 と 5.10 は，グラフェンシートのフォノン分散および各分枝の固有モードを示す．図 5.9 中の右上図は，グラフェンシートの逆格子空間および第 1 ブリルアンゾーン (灰色の六角形領域) を示す．グラフェンシートのフォノン分散は，対称性より第 1 ブリルアンゾーンの経路 $\Gamma - M - K - \Gamma$ で求められる．図 5.10 の 2 つの円はグラフェンシートの基本単位セル内の 2 つの原子を意味し，矢印は固有ベクトルを示している．ILM の振動モードは系の線形固有モードの 1 つと類似していることが知られており⁽¹³⁾，図 5.6 に示す局在振動モードは分枝 3 に良く一致している．線形固有モードと ILM の違いは，前者においては系の全原子が一様に振動するのに対し，後者においてはいくつかの原子に振動が局在化することである．

図 5.8(a) に示すように，局在振動励起前の原子 A の振動数はフォノン分散の上限周波数 ω_{\max} よりもわずかに小さい．局在振動励起時は (図 5.8(b))，主ピークは ω_{\max} を越えており，前述の ILM の特徴に一致する．局在振動崩壊後は (図 5.8(c))， $\omega = 0 \sim 1690 \text{ cm}^{-1}$ の広範囲に渡り多数の周波数ピークが見られるが，これらはすべてフォノンバンドの範囲内である．また，原子 B も原子 A とほぼ同じ特性を示した．

以上の結果より，観察された局在振動は ILM の性質を満たしており，グラフェンシートにおいて ILM が励起されたことが分かる．また，励起された ILM は，崩壊するまで

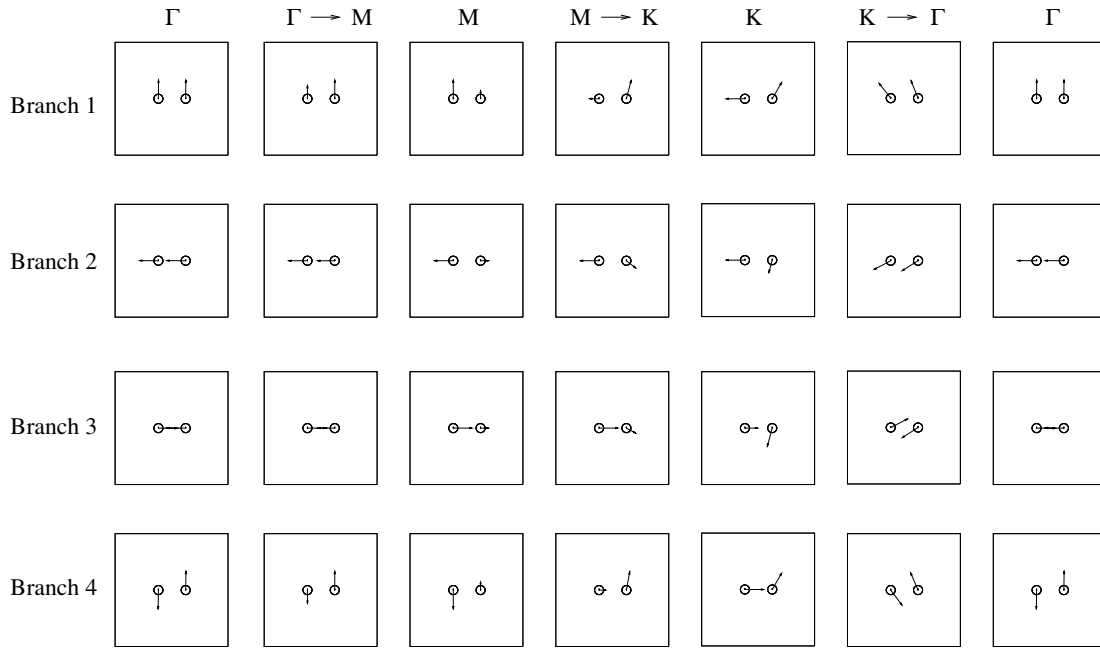


Fig. 5.10 Eigenmodes of a graphene sheet.

に約 26 周期ほど持続した．これらの結果は，実材料においても ILM が起こり得ることを立証している．

5.3 カーボンナノチューブにおける非線形局在モードの励起

5.3.1 解析方法

解析は，(12,0)，(10,0)，(8,0) ジグザグ型 CNT および (7,7)，(6,6)，(5,5) アームチェア型 CNT を対象とする．表 5.1 は，それらの諸元を示す．CNT の軸方向には周期境界条件を適用する．

系のハミルトニアンは，グラフェンシートと同様に式 (5.1) である．ただし，式中の α は， x, y, z の 3 方向となる．原子間ポテンシャルには Brenner ポテンシャル⁽⁹⁾を用い，パラメータはセット 2 を採用する．

図 5.11 に示すように，正負交互の初期変位 0.01 nm を，ジグザグ型 CNT では軸方向に，アームチェア型 CNT では円周方向に与える．同時に，ボックスミューラー法により生成した正規乱数を利用して，系の初期温度が 10 K となるように各原子に初期運動量をランダムに与える．数値積分にはベルレ法⁽¹⁴⁾を用い，時間ステップは 0.01 fs とする．

Table 5.1 Simulation models of zigzag and armchair CNTs.

| Chiral index | Diameter (nm) | Length (nm) | Number of atoms |
|--------------|---------------|-------------|-----------------|
| (12,0) | 0.962 | 3.055 | 336 |
| (10,0) | 0.803 | 3.059 | 280 |
| (8,0) | 0.644 | 3.066 | 224 |
| (7,7) | 0.972 | 3.023 | 336 |
| (6,6) | 0.834 | 3.026 | 288 |
| (5,5) | 0.696 | 3.031 | 240 |

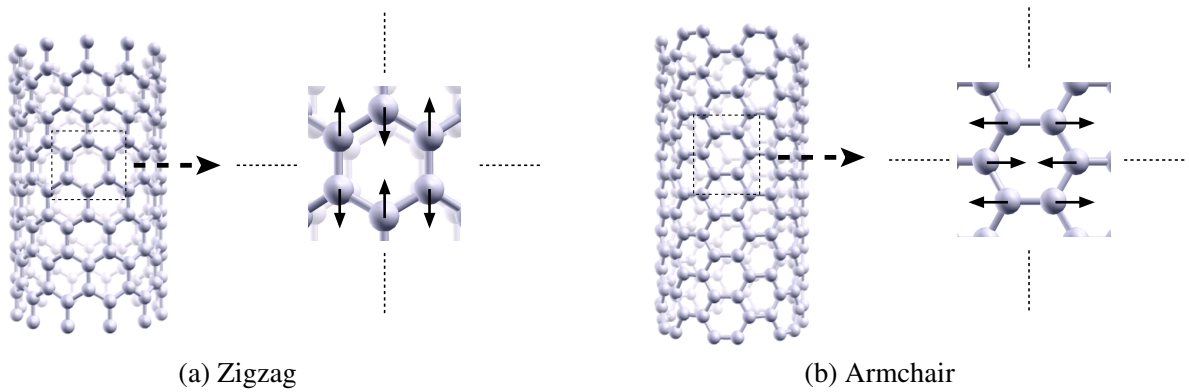


Fig. 5.11 Schematic illustration of initial condition to generate ILMs in the CNTs.

5.3.2 結果および考察

図 5.12 は, (12,0) ジグザグおよび (7,7) アームチェア型 CNT において最もエネルギーが高い原子の全エネルギー $E_{\max} = \max(E_i)$ の時間変化を示す. 比較のため, グラフェンシートにおける E_{\max} も合わせて示す. 両 CNT において, E_{\max} は急激に上昇した後, 0.50~1.20 ps に高い状態を維持している. ただし, その上昇はグラフェンシートに比べて小さい.

図 5.13 は, (12,0)CNT の各原子の全エネルギーの時間変化を示す. 矢印で示す原子は高エネルギー状態を維持しており, エネルギーの局在化が見られる. 局在領域は, グラフェンシートと同様に原子 2 個分であり, ILM の特徴に一致する. いずれの局在領域も移動することなくその場に静止していることも同様である.

図 5.14 は, 式 (5.2) より求めた (12,0)CNT の振動モード V_i の分布を 0.10 ps 毎に示す. なお, V_i のノルムが系における最大値の 75% 以上であるもののみを示している. 隣り合う 2 つの原子が軸方向に互いに向かい合う振動モードを形成しており, ILM の特徴を満たしている.

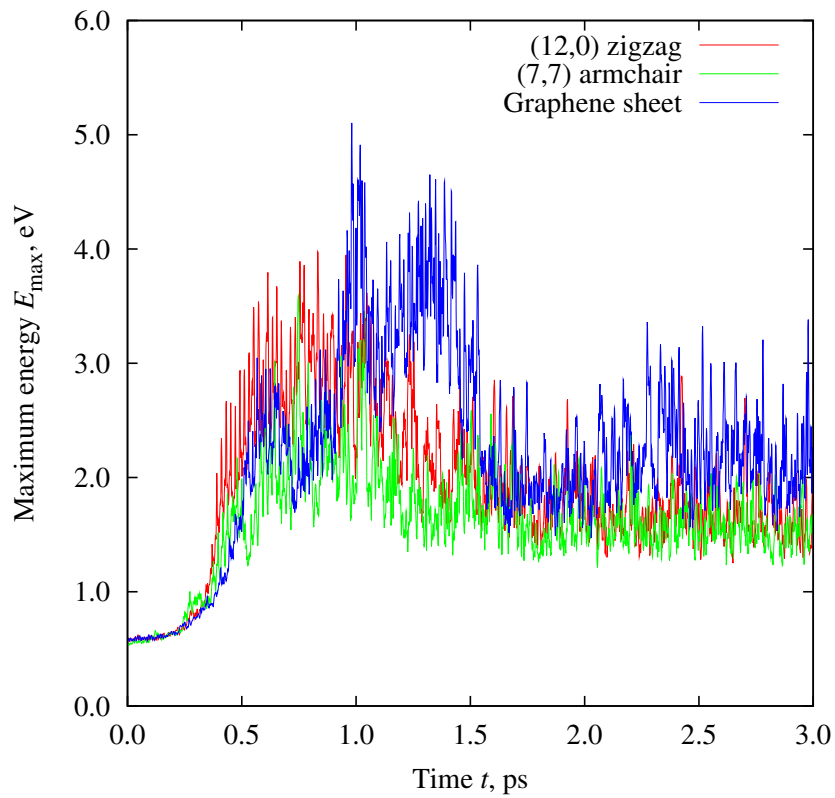


Fig. 5.12 Change in the maximum energy of atom in the (12,0) CNT, (7,7) CNT and graphene sheet.

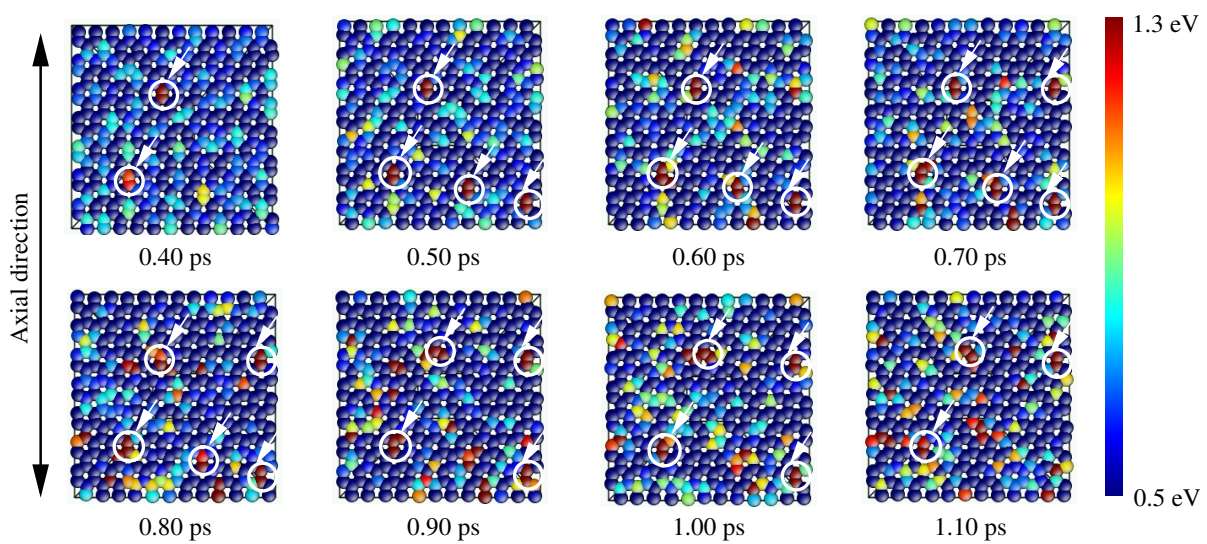


Fig. 5.13 Change in the total energy of atoms in the (12,0) CNT.

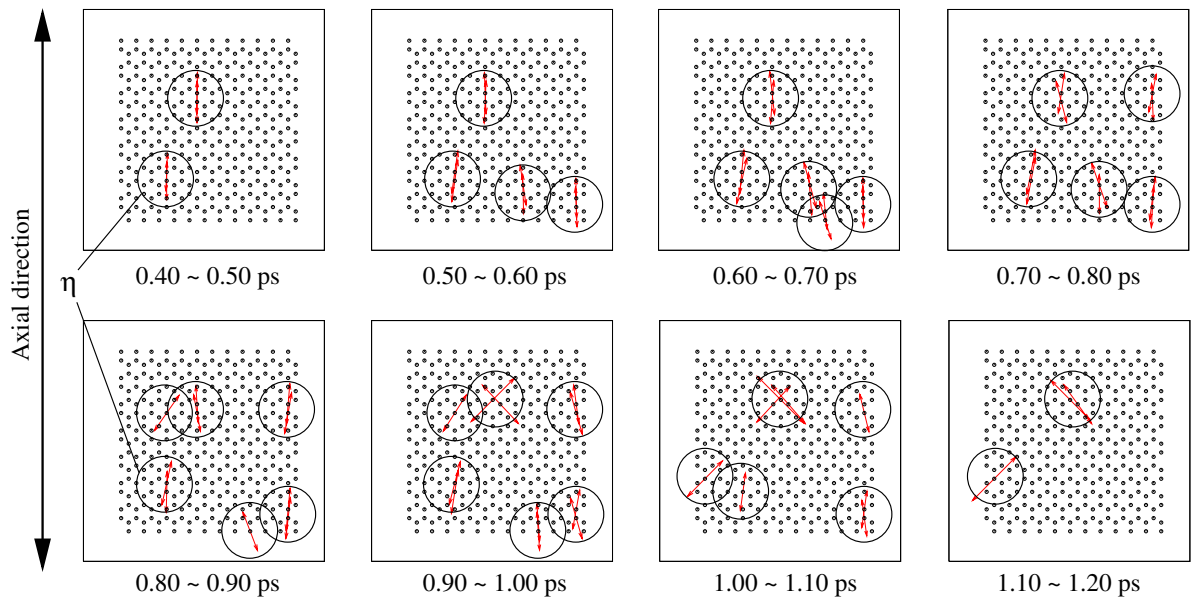


Fig. 5.14 Vibration mode of atoms in the (12,0) zigzag CNT. V_i with large norms (larger than 75 % of its maximum) are indicated by arrows in the figure.

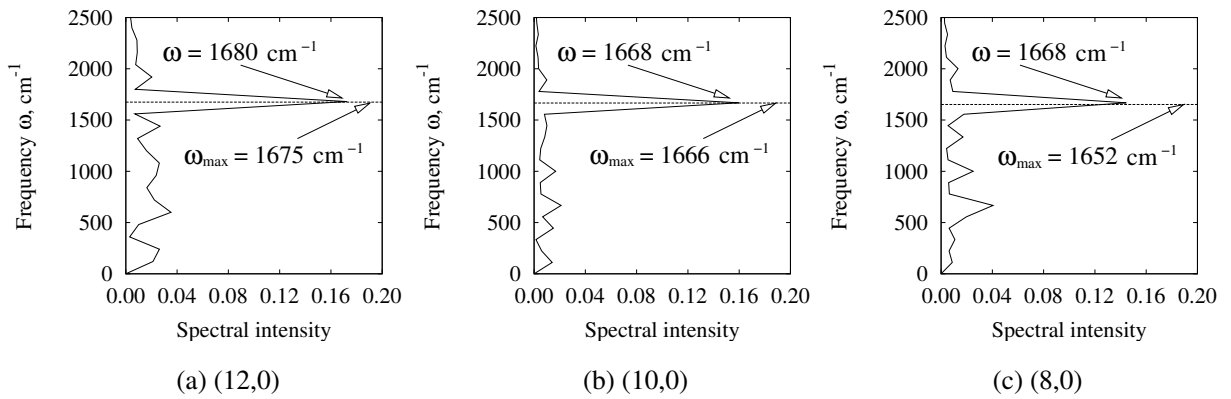


Fig. 5.15 Power spectrum distribution in the (12,0), (10,0) and (8,0) zigzag CNTs.

図 5.15(a) は、図 5.14 の円 η 内の原子の高エネルギー状態間における周波数スペクトルを示す。図中の破線は、フォノン分散の上端振動数 ω_{\max} である。主ピークは ω_{\max} を越えており、ILM の特徴に一致する。また、図 5.15(b) と (c) に示すように、(10,0) および (8,0)CNT についても同様の結果を得た。以上より、ジグザグ型 CNT において ILM が励起されたことが分かる。

図 5.16 は、(7,7)CNT の全エネルギー分布の時間変化を示す。エネルギーの局在は見られず、ILM は励起されていないと考えられる。図 5.17 は、(7,7)CNT の振動モード V_i の分布を 0.10 ps 毎に示す。原子は円周方向に振動しているが、長時間に渡る一定の振動モードの形成は見られない。図 5.18(a) は、図 5.17 の円 ξ 内の原子の高エネルギー状態間

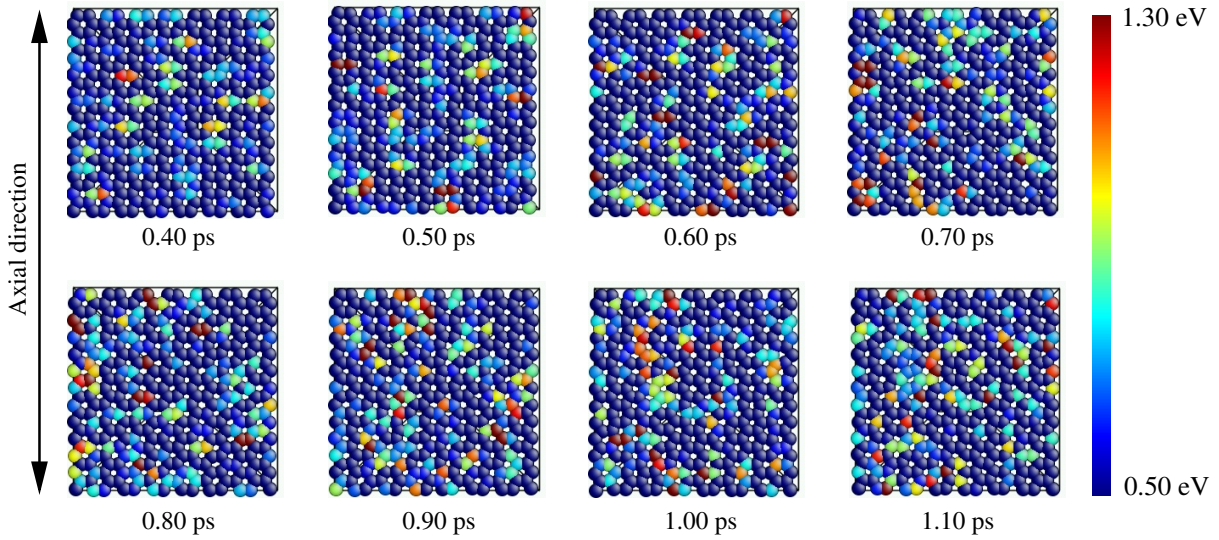


Fig. 5.16 Change in the total energy of atoms in the (7,7) CNT.

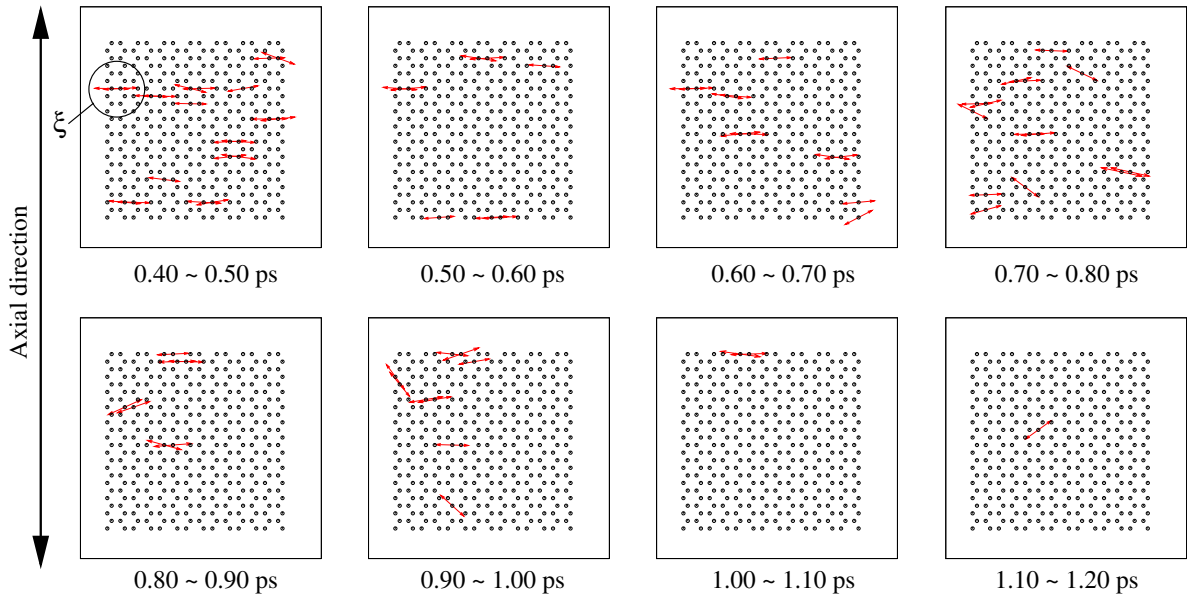


Fig. 5.17 Vibration mode of atoms in the (7,7) armchair CNT. \mathbf{V}_i with large norms (larger than 75 % of its maximum) are indicated by arrows in the figure.

における周波数スペクトルを示す．主ピークは ω_{\max} よりも小さく，(7,7)CNT において ILM は励起されていない．図 5.18(b)，(c) に示すように，(6,6) および (5,5)CNT においても同様であり，アームチェア型 CNT においては ILM は励起されなかったことが分かる．

ILM がジグザグ型 CNT においては励起され，アームチェア型 CNT においては励起されなかった理由は，以下のように説明される．図 5.19(a) に示すように，ジグザグ型 CNT における振動は軸方向であり，隣り合う 2 原子は同一面内で光学振動モードを形成する．

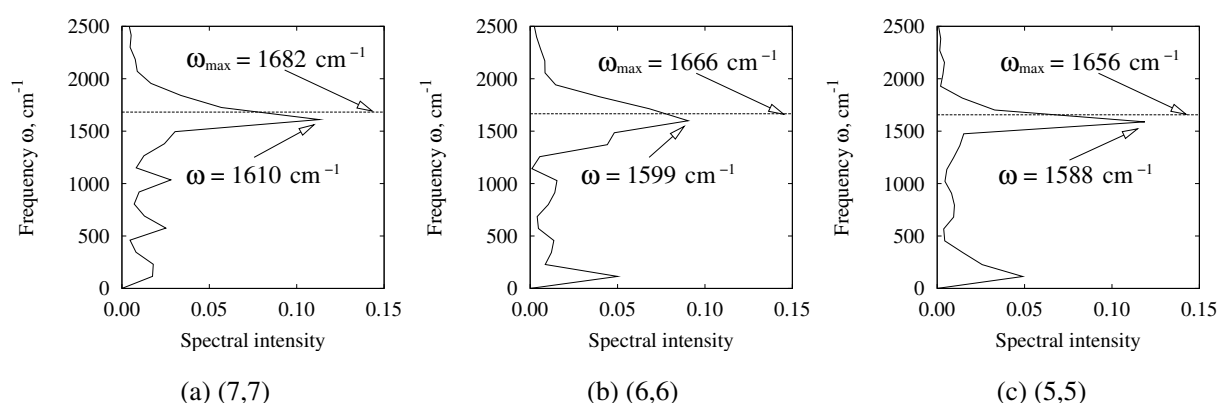


Fig. 5.18 Power spectrum distribution in the (7,7), (6,6) and (5,5) armchair CNTs.

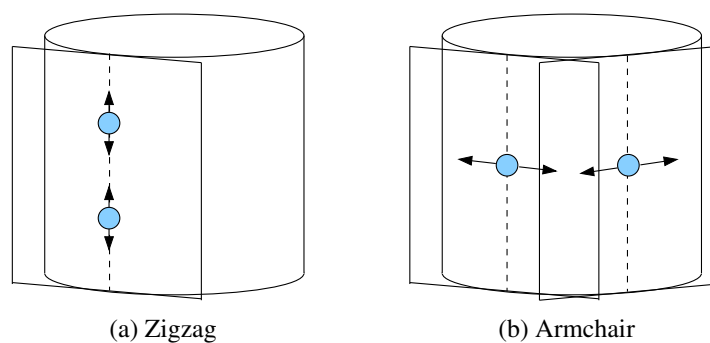


Fig. 5.19 Schematic illustration explaining the vibration mode in the zigzag and armchair CNTs.

これは、2原子間の相互作用の非線形性が最も強くなる振動であることから、ジグザグ型 CNT において ILM が励起されたと考えられる。一方、図 5.19(b) に示すように、アームチェア型 CNT における振動は円周方向であり、隣り合う 2 原子の振動は同一平面上ではない。そのため、2 原子間の相互作用の非線形性は弱まることから、アームチェア型 CNT においては ILM は励起されなかったと考えられる。すなわち、CNT における ILM の励起は、その構造 (ボンドの方向) に依存する。表 5.2 に、解析結果をまとめる。ジグザグ型 CNT において、励起された ILM の数は 5 つ前後であり、約 15 周期ほど持続した。

5.4 結言

グラフェンシートおよびカーボンナノチューブ (CNT) を対象として、分子動力学法により振動解析を行い、実材料における非線形局在モード (ILM) の励起の可能性を議論した。得られた結果を以下に要約して示す。

Table 5.2 Summary of simulation results.

| Chiral index | Vibration direction | Excitation of ILM | Number of ILMs | Average of number of ILM cycles |
|--------------|---------------------|-------------------|----------------|---------------------------------|
| (12,0) | Axial | ○ | 5 | 14 |
| (10,0) | Axial | ○ | 4 | 15 |
| (8,0) | Axial | ○ | 4 | 15 |
| (7,7) | Circumferential | × | | |
| (6,6) | Circumferential | × | | |
| (5,5) | Circumferential | × | | |

A. グラフェンシート

グラフェンシートの面内 2 次元振動解析を行い，ILM の励起を検討した．

- (1) エネルギーの局在がいくつかの位置において見られた．エネルギー局在領域は原子 2 個分であり，ILM の特徴に一致する．
- (2) 隣り合う 2 つの原子が互いに向かい合う一定の振動モードの形成がエネルギー局在領域と同じ位置に見られた．この逆位相 (光学モード) の振動は ILM の特徴の 1 つである．
- (3) 局在振動の周波数はフォノン分散の上端振動数を越えており，その振動モードは線形固有モードの 1 つと類似している．これらも ILM の特徴である．
- (4) これらの結果は，グラフェンシートにおいて ILM が励起されたことを示しており，励起された ILM は崩壊するまでに約 26 周期ほど持続した．

B. カーボンナノチューブ

(12,0)，(10,0)，(8,0) ジグザグ型 CNT および (7,7)，(6,6)，(5,5) アームチェア型 CNT の振動解析を行い，ILM の励起を検討した．

- (1) ジグザグ型 CNT において，エネルギーの局在がいくつかの位置に見られ，その領域は原子 2 個分であった．隣り合う 2 つの原子が軸方向に互いに向かい合う振動モードを形成し，その位置はエネルギー局在領域の位置に良く一致した．各ジグザグ型 CNT における振動の周波数はそれぞれのフォノン分散の上端振動数よりも大きく，ジグザグ型 CNT において ILM の励起が確認された．
- (2) アームチェア型 CNT において，エネルギーの局在は見られなかった．原子は円周方

向に振動するが長くは持続せず，一定の振動モードは形成されなかった．各アームチェア型 CNT における振動の周波数はそれぞれのフォノン分散の上端振動数よりも小さく，アームチェア型 CNT において ILM は励起されなかった．

- (3) ジグザグ型 CNT では，隣り合う 2 原子の光学模式的振動は同一面内であり，2 原子間の相互作用の非線形性は最も強くなる．一方，アームチェア型 CNT では，隣り合う 2 原子の振動は同一平面上ではないため，2 原子間の相互作用の非線形性は弱まる．それゆえ，ILM はジグザグ型 CNT においては励起され，アームチェア型 CNT においては励起されなかった．

参考文献

- (1) A. J. Sievers and S. Takeno, Intrinsic localized modes in anharmonic crystals, *Phys.Rev.Lett.*, **61** (1988), 970.
- (2) S. Takeno, K. Kisoda, and A. J. Sievers, Intrinsic localized vibrational-modes in anharmonic crystals – Stationary modes, *Prog.Theor.Phys.Suppl.*, **94** (1988), 242.
- (3) S. Flach and C. R. Willis, Discrete breathers, *Phys.Rep.*, **295** (1998), 181.
- (4) R. S. Mackay and S. Aubry, Proof of existence of breathers for time-reversible of hamiltonian networks of weakly coupled oscillators, *Nonlinearity*, **7** (1994), 1623.
- (5) S. R. Bickham, S. A. Kiselev, and A. J. Sievers, Stationary and moving intrinsic localized modes in one-dimensional monatomic lattices with cubic and quartic anharmonicity, *Phys.Rev.B*, **47** (1993), 14206.
- (6) S. A. Kiselev, S. R. Bickham, and A. J. Sievers, Anharmonic gap mode in a one-dimensional diatomic lattice with nearest-neighbor Born-Mayer-Coulomb potentials and its interaction with a mass-defect impurity, *Phys.Rev.B*, **50** (1994), 9135.
- (7) B. F. Feng, Y. Doi, and T. Kawahara, A regularized model equation for discrete breathers in anharmonic lattices with symmetric nearest-neighbor potentials, *Physica D*, **214** (2006), 33.
- (8) Y. Doi, Energy exchange in collisions of intrinsic localized modes, *Phys.Rev.E*, **68** (2003), 066608.
- (9) D. W. Brenner, Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor-deposition of diamond films, *Phys.Rev.B*, **42** (1990), 9458.
- (10) J. Han *et al.*, Observation and modeling of single-wall carbon nanotube bend junctions, *Phys.Rev.B*, **57** (1998), 14983.

- (11) Y. Baskin and L. Meyer, Lattice constants of graphite at low temperatures, *Phys.Rev.*, **100** (1955), 544.
- (12) K. Ikeda *et al.*, Chaotic breathers of two types in a two-dimensional Morse lattice with an on-site harmonic potential, *Physica D*, **225** (2007), 184.
- (13) T. Cretegny *et al.*, Localization and equipartition of energy in the β -FPU chain: Chaotic breathers, *Physica D*, **121** (1998), 109.
- (14) L. Verlet, Computer "Experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules, *Phys. Rev.*, **159** (1967), 98.

第6章 結論

本論文では，ナノメートルオーダーの不均一性（ナノ不均一性）が構造体の力学特性に及ぼす影響を明らかにすることを目的として，第一原理計算および経験的ポテンシャルによる原子シミュレーションを用いて検討を行った．以下に，本論文の結論を総括する．

第2章では，巨視的構造の不均一性と，材料内部の微視的構造の不均一性の両不均一性を有するナノスケール構造体として，曲部を有するカーボンナノチューブ（Carbon nanotube；CNT）を対象として，曲部におけるひずみ集中を巨視的および微視的な不均一性の点から考察した．本解析により，曲部内側と外側に位置する七員環部では，微視的要因により特に大きなひずみ集中が生じることを明らかにした．

第3章では，構造体全体の巨視的な形状は均一であるが，材料内部に原子配列の不均一性を有する炭化ケイ素 SiC 単結晶を対象として，原子配列の不均一性が構造体の変形や破壊特性に及ぼす影響について考察した．本解析により，引張変形では，原子配列の不均一性の影響はなく，結晶多形間で理想引張強度と引張破断ひずみに違いはないことを明らかにした．一方，せん断変形では，原子配列の不均一性により，変形集中の箇所や度合が結晶多形間で異なり，理想せん断強度と臨界せん断ひずみに結晶多形間で違いが生じることを明らかにした．

第4章では，原子配列にほとんど乱れはないが，電子分布の不均一性を有する Ag/Al 人工格子を対象として，電子分布の不均一性が構造体の変形や破壊特性に及ぼす影響について考察した．本解析により，人工格子の積層周期の変化に伴う弾性係数の変化（弾性異常現象）は，電子分布の不均一性により生じる整合異材界面近傍の電子構造の変化ではなく，原子構造の変化に起因することを明らかにした．また，引張およびせん断変形では，Ag/Al 界面からそれぞれ Al 側および Ag 側へ 1 層分離れた場所に変形が集中して不安定変形に到ることを明らかにした．

第5章では，構造体の局所破壊現象と動的不均一現象の関係を明らかにするため，グラフェンシート，ジグザグ型およびアームチェア型 CNT を対象として，動的不均一現象として非線形局在モード（Intrinsic localized mode；ILM）が実材料において励起されるか否かを考察した．本解析により，グラフェンシートおよびジグザグ型 CNT において ILM の励起が確認され，実材料において ILM が励起され得ることを明らかにした．

発表論文および講演

投稿論文

- (1) 「曲部を有するカーボンナノチューブの不均一ひずみの評価」
北村隆行，梅野宜崇，木下佑介
(日本機械学会論文集 (A 編)72 巻 718 号 (2006-6) , pp.811-816 , 論文 No.05-0387)
- (2) “Ab initio DFT simulation of ideal shear deformation of SiC polytypes”
Yoshitaka UMENO, Yusuke KINOSHITA and Takayuki KITAMURA
(*Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, **15** (2007), 27)
- (3) “Evaluation of strain concentration in carbon nanotube with bend junction”
Yusuke KINOSHITA, Yoshitaka UMENO and Takayuki KITAMURA
(*Key Engineering Materials*, **340-341** (2007), 101)
- (4) “First-principles study on elastic anomalies in Ag/Al multilayers”
Yusuke KINOSHITA, Yoshitaka UMENO and Takayuki KITAMURA
(*Key Engineering Materials*, **345-346** (2007), 959)
- (5) “Evaluation of nonuniform strain in carbon nanotube with bend junction”
Takayuki KITAMURA, Yoshitaka UMENO and Yusuke KINOSHITA
(*Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*, **1-11** (2007), 1313)
- (6) “Excitation of intrinsic localized modes in a graphene sheet”
Yu YAMAYOSE, Yusuke KINOSHITA, Yusuke DOI, Akihiro NAKATANI and Takayuki KITAMURA
(*Europhysics Letters*, **80** (2007), 40008)
- (7) “Selective excitations of intrinsic localized modes of atomic scales in carbon nanotubes”
Yusuke KINOSHITA, Yu YAMAYOSE, Yusuke DOI, Akihiro NAKATANI and Takayuki KITAMURA
(*Physical Review B*, **77** (2008), 024307)

国際学会発表

- (1) “Evaluation of strain concentration in carbon nanotube with bend junction”
Yusuke KINOSHITA, Yoshitaka UMENO and Takayuki KITAMURA
(The 8th Asia-Pacific Symposium on Engineering Plasticity and Its Applications (AEPA2006), Nagoya, Japan, 2006.9)
- (2) “First-principles study on elastic anomalies in Ag/Al multilayers”
Yusuke KINOSHITA, Yoshitaka UMENO and Takayuki KITAMURA
(The 10th International Conference on The Mechanical Behavior of Materials (ICM10), Busan, Korea, 2007.5)
- (3) “Selective excitations of intrinsic localized modes of atomic scales in carbon nanotubes”
Yusuke KINOSHITA, Yu YAMAYOSE, Yusuke DOI, Akihiro NAKATANI and Takayuki KITAMURA
(The 3rd Asian-Pacific Congress on Computational Mechanics (APCOM'07), Kyoto, Japan, 2007.12)

国内学会発表

- (1) 「曲部を有するカーボンナノチューブの変形とひずみ集中に関する分子動力学解析」
木下佑介，梅野宜崇，北村隆行
(日本機械学会第16回計算力学講演会，神戸大学，2003.11)
- (2) 「第一原理計算によるSiCポリタイプのせん断変形解析」
木下佑介，梅野宜崇，北村隆行
(日本機械学会 M&M2005 材料力学カンファレンス，九州大学，2005.11)
- (3) 「Ag/Al 人工格子の弾性定数に及ぼす電荷移動および整合性ひずみの影響」
木下佑介，梅野宜崇，北村隆行
(日本材料学会第11回分子動力学シンポジウム，長岡技術科学大学，2006.5)
- (4) 「曲部を有するカーボンナノチューブの不均一ひずみの評価」
木下佑介，梅野宜崇，北村隆行
(日本機械学会 2006 年度年次大会，熊本大学，2006.9)
- (5) 「カーボンナノチューブにおける非線形局在モードの励起に関する分子動力学解析」
木下佑介，山寄優，土井祐介，中谷彰宏，北村隆行
(日本機械学会第20回計算力学講演会，同志社大学，2007.12)

関連国際学会発表

- (1) "Ab initio DFT study of ideal shear strength of polytypes of silicon carbide"
Yoshitaka UMENO, Yusuke KINOSHITA and Takayuki KITAMURA
(The 5th International Conference on Materials Structure & Micromechanics of Fracture (MSMF-5), Brno, Czech Republic, 2007.6)

関連国内学会発表

- (1) 「非線形相互作用による局在振動の解析」
土井祐介，木下佑介，中谷彰宏，北村隆行
(第4回 NCP フォーラム (日本機械学会関西支部 機械の強度と形態研究懇話会)，
2007.12)

謝辞

本論文は、著者が京都大学大学院工学研究科修士課程および同博士後期課程在学中に、材料物性学研究室において行った研究をまとめたものです。本研究を遂行するにあたり、同研究室の北村隆行教授には、終始適切かつ懇切丁寧なご指導を賜りました。先生の研究に対する真摯な姿勢と高いご見識および温かいお人柄に導かれて研究を進められたことは、著者にとって無類の喜びであります。心より感謝の意を表します。

本論文を完成させるにあたり、同研究科の宮崎則幸教授ならびに立花明知教授には多くの有益なご助言をいただきました。深く感謝の意を表します。

本研究を遂行するにあたって、同研究科梅野宣崇講師(現 東京大学生産技術研究所准教授)には、原子シミュレーションの基礎から解析結果の考察に至るまで、終始多くのご教示・ご助言をいただきました。厚くお礼申し上げます。また、同研究科の平方寛之助手(現 大阪大学工学研究科講師)ならびに澄川貴志講師には、有益なご助言をいただきました。心よりお礼申し上げます。

大阪大学工学研究科の中谷彰宏教授ならびに土井祐介助教には、非線形局在モードの解析において多くのご教示・ご助言をいただきました。心より感謝いたします。

材料物性学研究室の皆様には大変お世話になりました。とくに、久島祥嘉氏(現 マサチューセッツ工科大学研究員)、嶋田隆広君(同研究科博士課程)、山寄優君(現 東芝)には、シミュレーションプログラムの作成・実行にご協力いただき、結果考察の際には数々の有益なご指摘をいただきました。これらの方々のご尽力なくしては、本論文を完成させることはできませんでした。どうもありがとうございました。その他、同研究室の先輩・後輩諸氏、ならびに同輩の皆様には、研究活動において多くの支えをいただきました。感謝いたします。

最後に、著者の研究活動を精神的・経済的に支えてくれました両親に、心から感謝し敬意を表します。本当にありがとうございました。